

**UNTERSUCHUNGEN
ÜBER DIE PASSIVIERUNG DES ZINKS
IN ALKALISCHEN LÖSUNGEN**

von

Mamdouh Youssef Mourad

aus

Kairo/Ägypten

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE PASSIVIERUNG DES ZINKS IN ALKALISCHEN LÖSUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Mamdouh Youssef Mourad

aus

Kairo/Ägypten

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24. März 1976



Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr. H. Behrens
Erstberichterstatter:	Professor Dr. W. Jaenicke
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. H. Kaesche
Drittberichterstatter:	Professor Dr. H. Göhr

"Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen
Akademischen Austauschdienstes (DAAD)."

Diese Arbeit wurde im Institut für Werkstoffwissenschaften IV (Korrosion und Oberflächentechnik) der Universität Erlangen-Nürnberg im Oktober 1972 begonnen und im November 1975 abgeschlossen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer.nat. Helmut Kaesche, dem Vorstand des Instituts für Werkstoffwissenschaften IV, für die Anregungen, die wissenschaftliche Beratung und die verständnisvolle Betreuung der Arbeit.

Herzlich danken möchte ich Frau Dr. rer. nat. E. Wendler-Kalsch, Oberingenieur des genannten Instituts, für die Förderung der Arbeit durch wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Dank sage ich auch den Mitarbeitern des Instituts für fördernde Hilfe, dem DAAD für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung: Vorbemerkungen zur Passivität der Metalle	1
1.1 Die Passivität	1
1.2 Theorien der Passivität	1
1.3 Die allgemeinen Prinzipien der Passivität	2
2. Literaturübersicht	5
2.1 Passivierung des Zinks	5
2.2 Der Mechanismus der Passivierung	12
2.3 Eigenschaften und Struktur der Deckschicht	16
3. Experimentelles	18
3.1 Elektrodenmaterial und Elektrodenzustand	18
3.2 Meßanordnung	19
3.3 Elektrolytlösungen	20
4. Messungen und Ergebnisse	20
4.1 Potentiostatische Messungen	20
4.2 Rührabhängigkeit der Stromdichte der Zinkauflösung	25
4.3 Untersuchung der Vorbereitung der Elektrode	26

	Seite
4.4 Deutung des Verlaufs der Strom- dichte-Zeit-Kurve	27
4.5 Potentiostatische Untersuchung der Rührabhängigkeit der Stromdichte der Zinkauflösung	29
4.5.1 Potentiostatische Messung der Stromdichte-Zeit-Kurve	29
4.5.2 Rührabhängigkeit der Passiv- stromdichte	32
4.6 Galvanostatische Untersuchung der Passivierung des Zinks	35
4.7 Primäre anodische Passivschichten und ihre Umwandlung	38
4.8 Die Temperaturabhängigkeit der Passivierung des Zinks	40
4.8.1 Potentiostatische Messung bei -1.08 Volt	41
4.8.2 Potentiostatische Messung bei -1.0 Volt	42
4.8.3 Potentiostatische Messung bei -0.97 Volt	43
4.8.4 Potentiostatische Messung bei -0.52 Volt	44
4.9 Temperaturabhängigkeit der Strom- Spannungskurve des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung	45
5. Rasterelektronenmikroskopische Untersu- chung der Deckschichten	47
5.1 Einfluß des Potentials auf die Struktur der Deckschicht	47

	Seite
5.2 Einfluß der Temperatur auf die Struktur der Deckschicht	51
5.3 Wachstum der Deckschicht	51
5.4 Einfluß der Potentialänderungsge- schwindigkeit auf die Struktur der Deckschicht	52
6. Diskussion	52
7. Zusammenfassung	56

Anhang

- a) Das Nernstsche Modell der Diffusions-
grenzschicht
- b) Theoretische Grundlagen der rotierenden
Scheibenelektrode
- c) Eichung der Meßanordnung

Bilder

Literatur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543124_0070

1. Einleitung: Vorbemerkungen zur Passivität der Metalle.

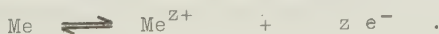
Bevor jedoch auf den vorliegenden Bericht, der Untersuchungen über Verhalten und Passivität des Zinks in reiner, verdünnter Natronlauge beschreibt, eingegangen werden kann, muß zunächst näher erläutert werden, was phänomenologisch unter Passivität, hier vor allem der elektrolytischen Passivität, zu verstehen ist.

1.1. Die Passivität:

Häufig bleiben blanke, scheinbar deckschichtenfreie Metalle unter Bedingungen nahezu völlig unangegriffen, bei denen die thermodynamische Triebkraft der Korrosion an und für sich sehr groß ist. Dieser Effekt wird als Passivität bezeichnet.

1.2. Theorien der Passivität:

Es gibt zwei verschiedene allgemein formulierte Ansichten über die Natur der Passivschicht. Die eine besagt, die Passivschicht bestehe aus einer diffusionshemmenden Schicht von Reaktionsprodukten, wie zum Beispiel Metalloxide oder Salze, die das Metall von seiner Umgebung isoliert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit stark verringert. Diese Theorie wird häufig als Oxidschicht-Theorie bezeichnet. Die andere Theorie besagt, daß die Passivmetalle mit einer chemisorbierten Schicht von Sauerstoff oder anderen passivierenden Reagenzien überzogen werden. Eine solche Schicht verdränge die an der Metalloberfläche adsorbierten Wassermoleküle und verringere dadurch die Geschwindigkeit der mit der Hydratation der Metallionen verbundenen anodischen Auflösung, d.h. die chemisorbierten Teilchen verringern die Austauschstromdichte bzw. erhöhen die anodische Überspannung der Reaktion



Die Tatsache, daß selbst weniger als eine Monoschicht an der Oberfläche chemisorbierter Teilchen einen passivierenden Einfluß ausüben kann, deutet darauf hin, daß diese Schicht primär nicht als Diffusionsbarriere wirkt. Diese zweite Ansicht wird als Adsorptionstheorie oder auch Chemisorptionstheorie bezeichnet. Ohne Zweifel können beide Theorien die Ursache der Passivität der passiven Metalle mit einer diffusionshemmenden Schicht erklären.

1.3. Die allgemeinen Prinzipien der Passivität:

Zwischen einem Metall Me und einem Elektrolyten, der die Ionen Me^{z+} (aq) dieses Metalls gelöst enthält, stellt sich in bekannter Weise ein Metallionenpotential E ein, das der NERNSTschen Gleichung

$$E = E^{\circ} + \frac{R}{z} \frac{T}{F} \ln C$$

gehört, wenn keine Störungen auf diese Potentialeinstellung einwirken. Hierin ist C die Konzentration oder genauer die Aktivität der Metallionen im Elektrolyten und E° das Normalpotential des Metalls. Das Metall, oder besser die Metallionen des Metalls, stehen bei diesem Gleichgewichtspotential E in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit den gleichartigen Metallionen im Elektrolyten. Ist nun aus irgendeinem Grunde (anodischer Strom, oxydierender Elektrolyt) das tatsächlich sich einstellende Potential positiver (also edler) als dieses Gleichgewichtspotential $E < E^{\circ}$, so besteht thermodynamisch die Tendenz zur Auflösung von Ionen des Metalls im Elektrolyten. Dieser Übergang von Metallionen aus dem Metall in die Elektrolyten ist wegen der elektrischen Ladung der Metallionen mit einem Elektrizitätstransport, also mit einem anodischen Strom durch die Phasengrenze, verknüpft. Dieser anodische Strom, der eventuell nur ein

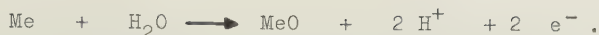
Teilstrom eines Gesamtstromes ist, ist gleichzeitig über die FARADAYschen Gesetze ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls. Da die Menge des in Lösung gehenden Metalls unter definierten Bedingungen der Oberflächengröße proportional ist, muß als Maß der Auflösungsgeschwindigkeit die in der Zeiteinheit in die Lösung gehende Metallmenge pro Flächeneinheit, also die anodische Teilstromdichte in Amp/cm^2 , verwendet werden. Die Größe dieser anodischen Stromdichte der Metallauflösung ist nun eine Funktion des Potentials der Elektrode. Bei $\epsilon = E$ ist $I=0$. I hat einen um so größeren Wert, je positiver das Potential $\epsilon > E$ ist, wie es das Bild (1) schematisch darstellt. Bei einem Potential $\epsilon < E$ (negativer als E , also unedler als E) besteht thermodynamisch die Tendenz zur kathodischen Abscheidung der gelösten Metallionen. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs kann durch eine potentialabhängige kathodische Stromdichte dargestellt werden, die als kathodischer Strom vereinbarungsgemäß ein negatives Vorzeichen besitzen soll. Sie ist ebenfalls im Bild (1) schematisch eingezeichnet worden. An der gleichen Oberfläche kann nun gleichzeitig, vollständig unabhängig voneinander, noch ein anderer elektrochemischer Vorgang, z.B. die Reduktion von H^+ -Ionen zu molekularem Wasserstoff oder die kathodische Reduktion der oxydierten Substanz in einem Redoxsystem, ablaufen (gestrichelte Kurve im Bild (1)). Die Teilstromdichte dieses Vorgangs ergibt dann mit der Teilstromdichte der Metallauflösung additiv die Gesamtstromdichte, die unter Umständen $I = 0$ sein kann, obwohl an der gleichen Oberfläche eine anodische Metallauflösung unter kathodischer Wasserstoffentwicklung bzw. Reduktion des Oxidationsmittels beim sogenannten Mischpotential bzw. Korrosionspotential $\epsilon_R > E$ abläuft. Die Geschwindigkeit der Metallauflösung richtet sich nach der ersten (ausgezogen) Strom-Spannungskurve

für den Metallionenübergang und hängt somit nur vom Potential ab. Die Kurve (1) soll dem aktiven Zustand des Metalls angehören. Unter gewissen Umständen ist aber das Metall, oder wohl besser die Metalloberfläche, in einem Zustand, in dem die Auflösungsgeschwindigkeit, also die anodische Teilstromdichte, um Zehnerpotenzen kleiner ist als im aktiven Zustand beim gleichen Potential, wie es die Kurve (2) wiedergibt. Dieser Zustand des Metalls, in dem die Metallionenauflösung fast vollständig gehemmt ist, wird als passiver Zustand bezeichnet. Vollständig passiv wäre theoretisch ein Metall nur dann, wenn es trotz großer anodischer Überspannungswerte $\eta = \epsilon - E > 0$ überhaupt nicht mehr in Lösung gehen würde. Bei Steigerung des Potentials eines Metalls vom Gleichgewichtspotential E zu positiveren, also edleren Werten hin wächst die hierfür benötigte anodische Stromdichte zunächst stark an, wie es nochmals das Bild (2) zeigt.

Nach dem Überschreiten eines bestimmten, für das Metall und den pH-Wert charakteristischen Potentials E_F fällt die anodische Stromdichte auf einen sehr kleinen Wert herunter. Das Metall wird dann oberhalb dieses Potentialwertes E_F als passiv bezeichnet.

Dieses charakteristische Potential E_F wurde später Flade-Potential genannt. Die Beobachtung dieses Stromverlaufes ist wohl das sicherste Kriterium für den Eintritt der Passivität eines Metalls.

Geht man von oben dargestelltem Sachverhalt aus, so läßt sich ein einfaches Modell für die Passivität angeben: Man kann das Flade-Potential E_F als das Gleichgewichtspotential der Oxidbildung auffassen, d.h. unterhalb von E_F ist das Oxid thermodynamisch instabil, bei $E \geq E_F$ thermodynamisch stabil. Dabei kann während der anodischen Passivierung folgende schematische Reaktion angenommen werden:



MeO symbolisiert eine passivierende Oxidschicht auf dem Metall. Für das Elektrodenpotential E_F dieser Reaktion ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} E_F &= E_F^0 + 0.059/2 \log(a_{\text{H}^+})^2 \text{ Volt} \\ &= E_F^0 - 0.059 (\text{pH}) \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Der positive Wert von E_F^0 deutet auf ein großes Bestreben zur Zersetzung der Passivschicht (Umkehrung der Reaktion), während der negative Wert von E_F^0 günstigere Bedingungen zur Passivschichtbildung und damit eine größere Stabilität der Passivschicht anzeigt. In der Praxis jedoch beobachtet man keinen scharfen Übergang vom aktiven in den passiven Zustand, sondern eine mehr oder weniger ausgeprägte kontinuierliche Änderung, so daß eine eindeutige Bestimmung des Flade-Potentials aus Strom-Spannungskurve kaum möglich ist. Die schematische Darstellung im Bild (2) entspricht daher den einfachsten Vorstellungen über die Passivität.

2. Literaturübersicht

2.1. Passivierung des Zinks.

Zink ist ein typisches Beispiel für Metalle, die durch passive Oxidschichten gegen die Korrosion geschützt sind. Über seine anodische Passivierung existiert eine große Anzahl von Untersuchungen (1-15), besonders im Hinblick auf sein Verhalten in alkalischen Lösungen, da dieses nicht die für die Passivität typischen Kennzeichen aufweist. Obwohl diese Untersuchungen verschiedene Aspekte der anodischen Passivierung des Zinks erklären, ist bisher nicht gelungen, den Passivierungsmechanismus

im einzelnen zu klären. Wird das Zink in alkalischer Lösung anodisch polarisiert, so können folgende Vorgänge ablaufen:

1. Auflösung des Metalls unter Bildung von Zinkationen (16-17).



2. Oxidation unter Bildung einer hydroxidischen Deckschicht. Diese ist vom technischen Standpunkt aus erwünscht, denn durch eine porenfreie Deckschicht wird das Metall vor weiterer Korrosion besser geschützt.

3. Sauerstoffentwicklung an der gebildeten Deckschicht.

Welche dieser drei Reaktionen an der Elektrodenoberfläche abläuft, hängt von der Stromdichte und der Zusammensetzung des Elektrolyten ab.

An Hand von galvanostatischen Messungen haben viele Autoren das Verhalten des Zinks in alkalischen Lösungen untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, daß während der anodischen Polarisation Auflösung des Zinks, verbunden mit einer Aufrauhung der Elektrodenoberfläche beobachtet wird. Landsberg und Bartelt (18-20) haben die Abhängigkeit zwischen der Stromdichte I und der Passivierungszeit " t " des Zinks in alkalischer Lösung und im Falle einer senkrecht angeordneten Elektrode untersucht. Sie haben zwei unterschiedliche Stromdichtebereiche gefunden:

a) Bei niedrigen Stromdichten (im sogenannten unteren Stromdichtebereich bzw. Diffusionsbereich) gilt die Beziehung:

$$(I - I_L) \cdot \sqrt{t} = C \dots \dots \dots (1)$$

I_L und C sind Konstanten. I_L ist die maximale Stromdichte, die ohne Passivierung erreichbar ist. Im allgemeinen folgt

auf die anfänglich stattfindende Auflösung der Anode Passivierung, falls die Stromdichte größer ist als der maximale Wert. Dies kann leicht an der starken Zunahme des Anodenpotentials festgestellt werden.

b) Bei hohen Stromdichten (im sogenannten oberen Stromdichtebereich) gilt eine Beziehung der Form:

$$(I - I_L) \cdot t = G \dots\dots\dots(2),$$

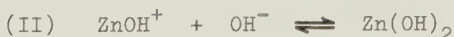
wobei I_L und G Konstanten sind. In diesem Bereich liegt ein größerer effektiver Bedeckungsgrad vor. I_L ist der Laugenkonzentration proportional, was eine hydroxidische Primärbedeckung vermuten läßt. Wie Frank (21) haben die Autoren angenommen, daß in diesem Bereich ein Wachstum der Primärschicht an der Anode stattfindet.

Wie die galvanostatischen Untersuchungen von Kaesche (22) zeigen, ist in verdünnten alkalischen Lösungen die Passivierungszeit des Zinks eine Funktion der Polarisationsstromdichte. Danach ist $\log t$ im wesentlichen direkt proportional zu $\log I$. Die zugrundeliegende Beziehung hat näherungsweise die Form:

$$I \cdot \sqrt{t} = \text{const.} \dots\dots\dots(3)$$

Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß "t" eine Diffusions-Transitionszeit ist und daß es darauf ankommt, während der Zeit "t" an der Zinkelektrode die Sättigungskonzentration des Zn(OH)_2 zu erreichen ist (23).

Nach Devanathan und Lakshmanan (24) kann man diese Beziehung nach folgendem Korrosionsmechanismus verstehen:



Hierbei tritt neben der im Anschluß an die Durchtrittsreaktion (I) ablaufenden Oxidbildung (III) die konkurrierende

rende Reaktion der Hydroxidbildung (II) auf. Theoretische Überlegungen führen für diesen Fall der galvanostatischen anodischen Polarisierung zu der folgenden Beziehung zwischen der Stromdichte I und Passivierungszeit "t":

$$I \cdot \sqrt{t} = \frac{\sqrt{\pi} D \cdot n \cdot F \cdot (1+K_F) \cdot C^*}{2} + \frac{\sqrt{\pi} \cdot K_F \cdot I}{2\sqrt{Z}} \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{Z} \cdot t) \quad \dots\dots\dots(4)$$

K_F : Gleichgewichtskonstante der Reaktion (II).

$Z = \vec{K} + \overleftarrow{K}$; $\vec{K}$ und $\overleftarrow{K}$ sind die Geschwindigkeitskonstanten von (II).

C^* : Kritische Konzentration von ZnOH^+ .

Gleichung (4) vereinfacht sich für niedrige Stromdichten zu:

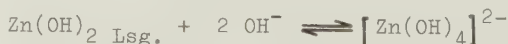
$$I \cdot \sqrt{t} = \frac{\sqrt{\pi} D \cdot n \cdot F \cdot (1+K_F) \cdot C^*}{2} + \frac{K_F \cdot \sqrt{\pi}}{2\sqrt{Z}} \cdot I \quad \dots\dots\dots(5)$$

und für hohe Stromdichte zu:

$$I \cdot \sqrt{t} = \frac{\sqrt{\pi} D \cdot n \cdot F \cdot (1+K_F) \cdot C^*}{2(1 - K_F)} \quad \dots\dots\dots(6)$$

Das anodische Verhalten von horizontal gelagerten Zinkelektrode in alkalischer Lösung haben Hampson und Tarbox (25) untersucht. Bei einer solchen Versuchsanordnung ragt die Anode mit waagrechter Oberfläche von unten in die Elektrolyten. Unter diesen Bedingungen haben die Autoren festgestellt, daß Gl. (1) noch gilt.

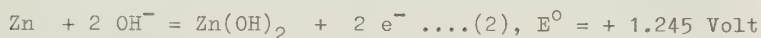
Aus den galvanostatischen Untersuchungen von Mathur und Murti (26) geht hervor, daß die Geschwindigkeit der anodischen Passivierung des Zinks in alkalischen Lösungen durch die folgende Reaktion bestimmt ist:



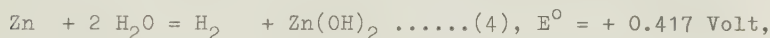
Diese Reaktion ist der Durchtrittsreaktion nachgelagert (27).

Die Konzentration der Zinkationen ist dem Quadrat der Konzentration der OH^- -Ionen proportional. Mithin hängt die für die Passivierung des Zinks in einer bestimmten Zeit erforderliche Stromdichte von der Konzentration der alkalischen Lösung ab. Diese Abhängigkeit gehorcht einem parabolischen Gesetz.

Nach einem von Dirkse und Timmer (28) vorgeschlagenen Mechanismus läuft die Korrosion des Zinks in alkalischer Lösung über die folgenden Teilreaktionen ab:



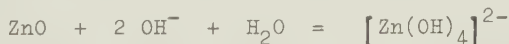
Aus Gl.(1) und (2) ergibt sich die folgende Bruttoreaktion:



während Gl.(1) und (3) als Bruttoreaktion liefern:



Die beiden Bruttoreaktionen finden bei der Korrosion gleichzeitig statt, d.h. die Passivschicht besteht aus $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und ZnO . Bei Sättigung der alkalischen Lösung mit Zinkoxid bilden sich Zinkationen nach der Gleichung:



In Gegenwart von Zinkationen wird wegen der Erniedrigung der Aktivität des Wassers (29) die Korrosionsgeschwindigkeit herabgesetzt. Diese Deutung des Einflusses der Zinkationen auf die Korrosion stimmt mit der Annahme von Rüetschi (30) überein, daß die Geschwindigkeit der Korrosion von der Auflösung der auf dem Zink vorliegenden $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - bzw. ZnO -Schicht abhängt. Die in mit ZnO -gesättigten alkalischen Lösungen gebildeten Schichten lösen sich nur langsam und können deshalb gegen weitere Korrosion schützen.

Allein mit Hilfe der galvanostatischen Methode kann der Passivierungsvorgang des Zinks nicht ausreichend untersucht werden. Deshalb wurde die potentiostatische Methode angewandt.

Sanghi und Fleischmann (31) haben die Strom-Spannungskurve des Zinks in alkalischen Lösungen untersucht. Die Elektrode zeigt zunächst einen aktiven Bereich, in dem der Strom schnell mit dem Potential ansteigt. In diesem Bereich geht das Zink aktiv in Form von Zinkationen in die Lösung. Die Geschwindigkeit der anodischen Metallauflösung erreicht ein Maximum über einem großen Potentialbereich. Im Bereich dieses Maximums werden Stromoszillationen beobachtet. Diese Oszillationen können nur durch die Annahme erklärt werden, daß entweder das Metall zwei verschiedenartige Oberflächenzustände hat, in denen es noch aktiv in die Lösung übergeht oder die OH^- -Konzentration auf der Oberfläche angereichert wird. Es ist möglich, daß einer der beiden Oberflächenzustände das reine Zink ist, während der andere ein lösliches Zinkoxid ist. Die Auflösungsgeschwindigkeit im Bereich der Oszillationen hängt nicht von der OH^- -Diffusion ab, sondern von der maximalen Geschwindigkeit der Auflösung des löslichen Zinkoxids, die stark mit Zunahme der OH^- -Konzentration ansteigt. Die Löslichkeit des Zinkoxids in OH^- -haltiger Lösung nimmt mit der Konzentration zu (32).

Beim Überschreiten eines bestimmten Potentials, das als Passivierungspotential bezeichnet wird, bildet sich ein neues, gering lösliches Zinkoxid und deshalb fällt der Strom sehr stark ab. Anscheinend ist die Struktur der Deckschicht im Passivbereich anders als die im Aktivbereich. Die Elektrode wird mit einem unlöslichen Oxid bedeckt, dessen äußere Oberfläche in eine lösliche Modifikation umgewandelt wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den Vorstellungen von Huber (33).

Kaesche hat die Passivierung des Zinks in reiner, verdünnter Alkalilösung potentiostatisch untersucht (34-35). Dabei wurde eine 0.1 n Natronlauge als Elektrolyt gewählt. Diese Konzentration ist zwar von geringem technischem Interesse, bietet aber neben experimentellen Erleichterungen den Vorteil, daß die Löslichkeitskonstanten des Zinkoxids und der Zinkhydroxide in dieser Lösung genauer bekannt sind. Aus dieser Untersuchung kann man die folgenden Tatsachen feststellen:

1. Das Ruhepotential bzw. Korrosionspotential der Zinkelektrode ist praktisch gleich dem Gleichgewichtspotential einer $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ - bzw. Zn/ZnO -Elektrode. Dies entspricht der Erwartung für die pH-Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials. In 0.1 n NaOH-Lösung (pH 13) berechnet sich das Ruhepotential nach den von Feitknecht (36) nach einer Zusammenstellung von Jolas (37) angegebenen Löslichkeitsdaten zu $- 1.19 \pm 0.02$ Volt in Übereinstimmung mit dem festgestellten experimentellen Wert.
2. Wie auch bei Breiter (38) wird festgestellt, daß sich das Passivierungspotential des Zinks in der angegebenen Lösung dem $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ - bzw. Zn/ZnO -Gleichgewichtspotential nicht annähert. Das Passivierungspotential liegt bei $- 0.97$ Volt.
3. Die Passivierung ist reversibel, d.h. bei rücklaufendem Elektrodenpotential tritt Aktivierung ein, wenn das Passivierungspotential unterschritten wird. Bei der Aktivierung muß die passivierende Substanz verschwinden. Es wäre an und für sich zu erwarten, daß der Strom infolge der Reduktion des Passivoxids beim Aktivierungspotential vorübergehend negativ wird. Dies ist aber nicht zu beobachten. Man erkennt, daß bei rücklaufendem Potential zwischen $- 0.9$ und $- 1.0$ Volt ein starker Anstieg des Polarisationsstroms einsetzt, der anzeigt, daß sich die Elektrode aktiviert.

4. Aus Messungen der Reduktion der auf der Zinkoberfläche ausgefallenen Substanzen erkennt man, daß mit steigender Dauer der anodischen Vorpolarisation die auf der Elektrode ausgefällte Substanzmenge ansteigt, und daß Löcher bzw. Poren des Primärfilms mit steigendem Potential enger werden.

5. Das im Passivbereich gebildete Primäroxid bzw. Primärhydroxid verschwindet nach der Passivierung nicht. Infolgedessen liegt im Passivbereich offenbar ein Film mit Duplex-Struktur vor, gebildet aus einer dünnen passivierenden Schicht und einer dicken porigen Primärschicht. Diese Folgerung aus den Messungen werden durch direkte Beobachtungen von Breiter und Mitarbeiter bestätigt (39-40).

6. Außerdem wird gezeigt, daß das Elektrodenverhalten des Zinks im gesamten untersuchten Potentialbereich stark von der Intensität der Konvektion des Elektrolyten abhängt. Die Kinetik der Elektrodenreaktionen wird also stark durch Teilschritte der Diffusion in der Elektrolytlösung beeinflusst. Deshalb wurde statt der bisher bei solchen Untersuchungen üblichen Föhnchen-Elektrode eine Scheibenelektrode verwendet, die quantitative Aussagen über den Grad der Diffusionshemmung erlaubt.

2.2. Der Mechanismus der Passivierung (34):

Zur Deutung der Passivierung des Zinks in alkalischen Lösungen hat Kaesche ein Modell vorgeschlagen, das insbesondere die folgenden Beobachtungen erklären kann:

1. Die Lage des Passivierungspotentials bei -0.97 Volt.
2. Die Rührabhängigkeit der Stromdichte der Zinkauflösung vor und nach der Passivierung.
3. Die Reversibilität der Passivierung und Aktivierung. Dabei soll versucht werden, mit möglichst wenig zusätz-

lichen Annahmen auszukommen. Insbesondere soll vermieden werden, das Passivierungspotential der Bildung eines höherwertigen Zinkoxids zu erklären oder auch als das Potential der Umwandlung des Zinkoxids in ein höherwertiges Zinkoxid. Es wird vermutet, daß die Diffusionshemmung der Zinkauflösung im Zusammenhang mit der Porosität der Primärschicht die wesentliche Rolle spielt. Schon aus den zitierten Untersuchungen Breiters folgt, daß der Primärfilm auf der Zinkoberfläche vermutlich nicht festhaftet. Dann liegt in den Poren und in Zwischenräumen zwischen Primärschicht und Zinkoberfläche ein Elektrolyt vor, der eine andere Zusammensetzung hat als die außen vorgegebene Natronlauge. Es ist naheliegend anzunehmen, daß die Zusammensetzung dieser Lösung der einer gesättigten, reinen Zinkhydroxidlösung nahekommmt. Dann kann auf der Zinkoberfläche, unter dem Primärfilm, Zinkoxid erst neu gebildet werden, wenn das Gleichgewichtspotential des Zinks für die gesättigte reine Zinkhydroxidlösung überschritten wird. Es sei L_P das Löslichkeitsprodukt des Zinkhydroxids. Dann ist in der reinen Hydroxidlösung

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Zn}^{2+}]$$

Daraus berechnet sich die Hydroxylionenkonzentration OH^- zu:

$$[\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Zn}^{2+}] = L_P = 1/2 \cdot [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{2 \cdot L_P}$$

Mit $L_P = 1.66 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \cdot \text{Liter}^{-3}$ (für amorphes Zinkhydroxid) erhält man:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{2 \times 1.66 \times 10^{-6}} = 10^{-5.15}$$

$$\text{pH} = 8.85 \approx 8.9$$

Theoretisch berechnet sich das Gleichgewichtspotential $E_{\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2}$ einer $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Elektrode bzw. $E_{\text{Zn}/\text{ZnO}}$ einer

Zn/ZnO-Elektrode in Abhängigkeit von der OH^- -Konzentration zu:

$$E_{\text{Zn/Zn(OH)}_2} \text{ bzw. } E_{\text{Zn/ZnO}} = -0.42 - 0.059 \text{ pH Volt.}$$

Für diesen pH-Wert berechnet sich das Elektrodenpotential zu:

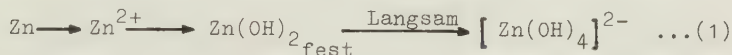
$$E_{\text{Zn/Zn(OH)}_2} \text{ bzw. } E_{\text{Zn/ZnO}} = -0.94 \pm 0.02 \text{ Volt.}$$

Damit ist der Wert des Passivierungspotentials innerhalb der Fehlergrenze gleich dem Wert des Potentials der Oxid- bzw. Hydroxidelektrode im Gleichgewicht mit der gesättigten, reinen Hydroxidlösung. Auf diese quasi-thermodynamische Weise wird erklärt, weshalb das Passivierungspotential wesentlich positiver liegt als das Ruhepotential, wiewohl bei beiden die Elektrode im Gleichgewicht mit festem Zinkhydroxid steht.

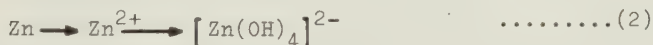
Zur Frage der Rührabhängigkeit der Stromdichte wird zunächst daran erinnert, daß die Primärschicht nachweislich im Potentialbereich der Passivität erhalten bleibt (34). Mithin ist die Auflösung der Primärschicht ein langsamer Vorgang. Dieser Befund überrascht insofern, als frisch gefälltes Zinkhydroxid schnell löslich sein sollte. Man muß also annehmen, daß ein gealtertes Hydroxid vorliegt, und daß nicht die Diffusion von OH^- -Ionen zur Hydroxidoberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die chemische Phasengrenzreaktion der Bildung von Zinkationen aus festem Hydroxid. Trifft dies zu, so muß neben der langsamen Hydroxidauflösung im Bereich der Primärschichtbildung eine schnelle, diffusionsgesteuerte Reaktion der Zinkauflösung ohne Umgang über festes Hydroxid ablaufen. Damit ergibt sich für den Potentialbereich der in Bild (3.a) skizzierte Reaktionsmechanismus der folgenden Art:

Auf dem Zink liegt in diesem Zustand poröses, nicht haftendes Zinkhydroxid vor. In Poren und Zwischenräumen be-

steht der Elektrolyt im wesentlichen aus reiner, gesättigter Zinkhydroxidlösung. Zink löst sich in diesem Zustand auf zwei parallelen Reaktionswegen auf. Einmal fällt festes Zinkhydroxid aus, das in einer langsamen Phasengrenzreaktion ablöst, so daß im ganzen die Reaktionsfolge



abläuft. Zum anderen reagiert Zn^{2+} durch die Poren direkt mit OH^- -Ionen zu gelösten Zinkat-Anionen gemäß der Reaktionsfolge



Die letzte Reaktion ist diejenige, für die Diffusion von OH^- -Ionen durch die Flüssigkeitsrandschicht die Geschwindigkeit bestimmt und die daher die starke Rührabhängigkeit der Zinkauflösung im Primärschichtbereich verantwortlich ist. Tritt nun beim Passivierungspotential am Porengrund des Primärfilms eine dichte Oxidschicht auf, so wird die Reaktion nach Gl.(2) blockiert. Es bleibt aber nach Ausweis der Messung im Passivzustand eine Parallelreaktion zur der Reaktion Gl.(1) übrig, und diese ist rührabhängig. Daraus folgt, daß eine Reaktion



existiert, deren Geschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Zudiffusion der OH^- -Ionen abhängt. Daraus folgt aber weiter, daß die Geschwindigkeitskonstanten der eigentlichen Phasengrenzreaktion der Bildung von Zinkat aus Zinkoxid größer ist als die der Bildung des Zinkats aus gealtertem Hydroxid. Die beobachtete Verringerung der Stromdichte der Zinkauflösung beim Übergang vom Aktiv- zum Passivzustand dürfte dann ein Poreneffekt sein und im einzelnen dadurch bewirkt werden, daß die Poren im

Primärfilm nach Passivierung kleiner werden. Dies ist im Bild (3.b) schematisch angedeutet. Bild (3.b) läßt offen, wie im Passivzustand die Verluste von Zinkhydroxid, die durch langsame Auflösung eintreten, ausgeglichen werden. Es folgt aus der Annahme geschwindigkeitsbestimmender Diffusion für die Reaktion nach Gl.(3), daß die nun engeren Poren nach wie vor gegenüber der Hauptlösung einen verminderten pH-Wert aufweisen. Dafür ist der Einfachheit halber angenommen worden, daß in Berührung mit dem passivierenden Oxid nach wie vor eine reine Zinkhydroxidlösung steht. Eben dies erklärt aber zwanglos die Reversibilität von Passivierung und Aktivierung. Ebenso wie für die Passivierung das Potentialgleichgewicht mit der reinen Zinkhydroxidlösung überschritten werden mußte, tritt nun beim selben Potential bei Rücklauf des Potentialvorschubs Aktivierung ein. Damit erklärt der vorgeschlagene Mechanismus die wesentlichen Meßergebnisse (34) qualitativ zufriedenstellend. Der Mechanismus enthält dabei Annahmen, die im Rahmen der üblichen Vorstellungen über die Passivität ungewöhnlich sind. Andererseits trägt gerade dieses Modell der Tatsache Rechnung, daß das Zink bekanntermaßen grundsätzlich zur Ausbildung dicker und unregelmäßiger Deckschichten neigt. Das Modell ist daher dem besonderen Charakter der Reaktion des Zinks angepaßt.

2.3. Eigenschaften und Struktur der Deckschicht:

Es gibt in beträchtlichem Umfang Literatur über die Struktur und die Eigenschaften der festen Produkte, die bei der Anodisierung des Zinks in alkalischer Lösung gebildet werden (33, 41, 42-50).

So identifizierten Fischer und Budiloff die dunkle 3 bis 4 μ m dicke Schicht, die in 2%-iger NaOH bei

einer konstanten Stromdichte von 5 mA/cm^2 gebildet wird, als Zinkoxid sowohl mit Hilfe von Röntgen- als auch von Elektronenbeugung (48).

Sehr ausführliche Studien über anodische Deckschichten, die bei anodischer Polarisierung gebildet werden und die dem Potential der Sauerstoffentwicklung entsprechen, wurden von Huber (41, 44, 46, 48) durchgeführt. Die Färbung solcher Deckschichten wurde hierbei auf einen Überschuß an Zink im Zinkoxid zurückgeführt, da diese beim Erhitzen an Luft gebleicht und beim Glühen in Zinkdampf wieder gefärbt werden (48).

Fry und Whitaker stellten fest, daß anodische Deckschichten weiß sind, wenn sie in $0.145 \text{ m NaOH} - 0.027 \text{ m Na}_2\text{CO}_3$ bei Potentialen über 3.5 Volt gegen gesättigte Kalomelelektrode gebildet werden. Sowohl durch chemische als auch durch röntgendiffraktrometrische Analysen wurden diese Deckschichten, wie auch dunklere Schichten, die bei niedrigeren Potentialen gebildet werden, als Zinkoxid identifiziert (50).

Hampson, Tarbox, Lilley und Farr stellten Zinkoxid durch Elektronenbeugung an Proben in KOH-Lösungen fest, die Potentialen unterworfen waren, die leicht unter dem Potential für die Sauerstoffentwicklung lagen. Es wurden auch sehr schwache Linien gefunden, die auf das Vorhandensein von γ -Zinkhydroxid schließen ließen (42).

Andererseits berichtete Huber, daß sich γ -Zinkhydroxid und ein sehr kleiner Betrag von farblosem Zinkoxid an einer aktiven Zinkelektrode in 1 m NaOH abscheiden, nachdem sie fortwährender Elektrolyse ausgesetzt war. Solche Ergebnisse wurden durch Elektronenbeugung bei dünneren und durch Röntgenbeugung bei dickeren Schichten erzielt (48).

Nikitina führte umfangreiche Untersuchungen mit Hilfe des Mikroskops und der Röntgenbeugung sowohl an dem Niederschlag durch, der an der Zinkanode gebildet wird, als auch an dem Produkt, das sich im Elektrolyten selbst niederschlägt. Sie arbeitete in 3 bis 10 m Lösungen und bei verschiedenen Temperaturen von -20°C bis $+20^{\circ}\text{C}$ (49). Dabei wurden, abhängig von der Konzentration und der Temperatur der KOH-Lösung, prismatisches γ -Zinkhydroxid, rhombisches ϵ -Zinkhydroxid wie auch Zinkoxid gefunden. Die weniger stabile γ -Modifikation des Hydroxids, die ϵ -Modifikation, erschien unter Zwischenbedingungen. Das Zinkoxid, das etwas stabiler ist als das ϵ -Hydroxid, wurde in stärker konzentrierten KOH-Lösungen bei höheren Temperaturen beobachtet, z.B. wurde in 10 m KOH Zinkoxid bei 20°C , ϵ -Zinkhydroxid bei 0°C und bei -20°C beobachtet. Nikitina's Ergebnisse sind im allgemeinen mit denen von Jofa, Mirlina und Moiseeva (47) konsistent.

Vozdivizhenskii und Kochmann berichteten, daß nach der Entwicklung von Sauerstoff an einer Zinkanode in 1 m KOH die Oberfläche schwarz, an der Außenseite jedoch mit einer weißen, gelatineartigen Deckschicht überzogen war, die sich leicht wegwischen ließ (51).

3. Experimentelles.

3.1. Elektrodenmaterial und Elektrodenzustand.

Die Meßelektrode (ME) bestand aus einem in Kunststoff eingebetteten Rundstab aus Reinzink (99.99 %), der senkrecht in die Elektrolytlösung eintauchte und dessen untere Stirnfläche somit eine kreisförmige Oberfläche von 1 cm^2 bildete. Der Rundstab wurde in einem Kugellager gelagert und konnte über einem Riemenantrieb von einem Motor mit variabler Kreisfrequenz gedreht werden. Die Umdrehungszahl konnte

mit einem Umdrehungsmesser bestimmt werden. Für alle Meßserien wurde die Elektrode geschliffen und bis zu Spiegelglanz poliert. Sie wurde mit entsalztem Wasser gründliche gespült und in die Elektrolytlösung eingesetzt. Sie wurde dort mit Ausnahme der Zeit des eigentlichen Meßvorganges sofort und dauernd kathodisch geschützt, d.h. mit einem Potential von -2.12 Volt BHE polarisiert. Die Elektrode lag also zu Beginn der Messung jeweils deckschichtenfrei vor.

3.2. Meßanordnung.

Das Elektrodengefäß bestand aus einem gläsernen Schliffgefäß mit einem Volumen von 1 Liter, in das die Meßelektrode nahezu vertikal eingeführt war. Einen vereinfachten Schnitt durch das Versuchsgefäß zeigt Bild (4). Zur Potentialmessung diente eine gesättigte bzw. 1 n KCl Kalomelelektrode, die über eine Haber-Luggin-Kapillare mit dem Versuchsgefäß in Verbindung stand. Als Gegenelektrode (GE) wurde eine Platinelektrode benutzt. Sie befand sich in der gleichen Versuchslösung und war durch eine Glasfritte von der Versuchselektrode abgetrennt. Dadurch ließ sich vermeiden, daß der an der Gegenelektrode entwickelte Wasserstoff in den Versuchsraum gelangte. Zur Potentialvorgabe zwischen Zink-Meßelektrode und Kalomel-Bezugselektrode zwingt der Potentiostat (Jaisle Potentiostat Modell 2000 TD) der Zinkelektrode den erforderlichen Polarisationsstrom über die Platin-Gegenelektrode auf. Der Elektrolyt wurde durch Einleiten von hochreinem Stickstoff weitgehend von gelöstem Sauerstoff befreit. Während der Versuche strömte laufend Stickstoff in die Lösung. Die Meßzelle wurde auf 25°C thermostatiert. Bild (5) zeigt eine schematische Darstellung der Meßelektrode.

3.3. Elektrolytlösungen.

Alle Elektrolytlösungen wurden aus entsalztem Wasser und analysenreinen Substanzen hergestellt. Die Lösungen enthielten, wenn nicht anders vermerkt, zu Versuchsbeginn kein gelöstes Zink. Alle Angaben der Elektrodenpotentiale sind im folgenden auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogen.

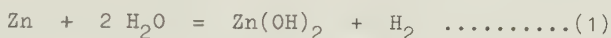
4. Messungen und Ergebnisse.

4.1. Potentiostatische Messungen.

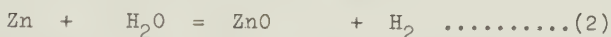
Bild (6) zeigt typische Beispiele der quasi-stationären Strom-Spannungskurve bis zu Spiegelglanz polierter, vor Beginn der Messung kathodisch dauerpolarisierter Zinkelektroden. Wie angegeben, wurden die Kurven in Stickstoff gespülten Natronlauge-Lösungen vom pH-Wert 13 gemessen. Der Potentialvorschub wurde nach Umschalten des Potentiostaten vom Potential des kathodischen Schutzes auf das Ruhepotential der Elektrode in Gang gesetzt. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV/min. Offensichtlich haben die Strom-Spannungskurven den für passivierbare Elektroden typischen Verlauf: Ausgehend vom Ruhepotential steigen die Kurven steil an, durchlaufen danach ein Plateau und fallen nach Überschreiten der kritischen Potentialschwelle steil ab. Im Potentialbereich der Passivität steigt der Strom langsam wieder an. Wie üblich wird anzunehmen sein, daß das erste Plateau durch das Auftreten einer porösen, durchlässigen Primärdeckschicht bewirkt wird, die Passivierung durch das Auftreten einer dichten und jedenfalls erheblich weniger durchlässigen Passivschicht. Die chemische Natur dieser Schichten bleibt zu diskutieren. Da die Elektrolytlösung nur Natronlauge enthält, ist aber von vornherein klar, daß es sich bei den Deckschichten, und zwar sowohl bei

Primär- als auch der Passivschicht, nur um Zinkhydroxid bzw. Zinkoxid handeln kann. Man erkennt weiter, daß bei pH 13 die Strom-Spannungskurven bei - 1.2 Volt den Ordinatenwert $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht. Wie die folgende Rechnung zeigt, ist dieses Korrosionspotential der nicht mit äußeren Strömen polarisierten Elektrode praktisch gleich dem Gleichgewichtspotential einer Zinkhydroxid- bzw. Zinkoxidelektrode.

Für die Bildung von festem Zinkhydroxid oder Zinkoxid lautet die Gleichung der Elektrodenreaktion:



bzw.

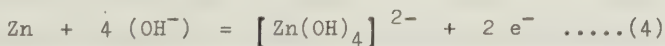


Auch ohne genauere Kenntnis der vorliegenden Modifikation des Zinkhydroxids oder -oxids folgt zunächst, daß das Gleichgewichtspotential $E_{\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2}$ einer $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Elektrode bzw. $E_{\text{Zn}/\text{ZnO}}$ einer Zn/ZnO -Elektrode sich ergibt zu:

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2} \text{ bzw. } E_{\text{Zn}/\text{ZnO}} = - 0.42 (\pm 0.02) - 0.059 \text{ pH} \dots(3)$$

Daraus berechnet sich für pH 13 das Gleichgewichtspotential zu $- 1.19 \pm 0.02$ Volt in Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert des Ruhepotentials.

Da das Ruhepotential der Elektrode mit dem Gleichgewichtspotential einer Zinkhydroxid- bzw. Zinkoxid-Elektrode zusammenfällt, ist zunächst anzunehmen, daß beim Ruhepotential bereits festes Zinkhydroxid bzw. Zinkoxid auf der Elektrode vorliegt. Diese Festsubstanz bedeckt jedoch nur einen kleinen Teil der Elektrodenoberfläche, so daß in der Lauge die anodische Reaktion der Zinkauflösung mit geringer Hemmung abläuft:



Dieser Teilreaktion überlagern sich die Teilreaktionen der Wasserstoffabscheidung und der Reduktion des in der Lösung eventuell vorhandenen gelösten Sauerstoffs. Die Überlagerung der Wasserstoffabscheidung und der Sauerstoffreduktion mit der Reaktion nach Gl. (4) bestimmen die Geschwindigkeit der Korrosion beim Ruhepotential. Die Beobachtung, daß sich das Gleichgewichtspotential der Zinkoxidelektrode einstellt, besagt, daß Hin- und Rückreaktion der Oxidbildung vergleichbar schnell ablaufen.

Für die Deutung des Mechanismus der Passivierung ergeben sich aus den Messungen der Bilder (6) und (7) weitere Hinweise. Der Vergleich der Kurven zeigt, daß die Stromdichte im gesamten Potentialbereich stark ansteigt, wenn der Elektrolyt gerührt wird. Mithin spielt im gesamten Aktiv- und Passivbereich die Diffusion gelöster Substanzen durch die hydrodynamische Flüssigkeitsgrenzschicht an der Elektrodenoberfläche eine wesentliche Rolle.

Wenn statt 0.1 n NaOH-Lösung eine verdünntere Lösung benutzt wird, sinken auch die Stromdichten. Mithin spielt die OH^- -Konzentration der Lösung eine wesentliche Rolle. Bild (8) zeigt die Abhängigkeit der anodischen Strom-Spannungskurve des Zinks in ruhender 0.1 n NaOH-Lösung von der Potentialänderungsgeschwindigkeit. Alle Kurven wurden von kathodischen Strömen ausgehend gemessen. Das Ruhepotential liegt bei - 1.21 Volt und damit, wie hier nichts anders zu erwarten, ebenfalls bei dem Wert des Gleichgewichtspotentials einer Zinkhydroxid- bzw. Zinkoxidelektrode. Aus diesem Bild ist zu entnehmen, daß die Gestalt der Strom-Spannungskurve von der Potentialänderungsgeschwindigkeit abhängt. Bei 30 mV/min treten deutlich zwei ausgeprägte Peaks auf, was mit der Feststellung von Vozdvizhenskii und Kochman (41) überein-

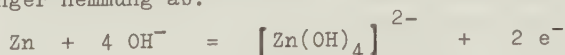
stimmt. Der erste Peak liegt bei $- 1.2 \pm 0.02$ Volt und der zweite liegt bei $- 0.97 \pm 0.01$ Volt. Bei einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 10 mV/min tritt der erste Peak nur als Stufe auf. Bei höheren Geschwindigkeiten ist der erste Peak ausgeprägter. Dies kann zur Annahme führen, daß zwei verschiedene Reaktionen ablaufen, die unterschiedlich schnell sind. Zum Vergleich zeigt Bild (9) die Stromspannungskurven des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung, die an Zinkoxid gesättigt war. Die Vorsättigung der Lösung mit Zinkoxid führt zur starken Herabsetzung der gemessenen Ströme. Es ist auch zu bemerken, daß der zweite Peak bei $- 0.97 \pm 0.01$ Volt nur noch ganz schwach auftritt, was ein Zeichen dafür ist, daß in Bild (8) der zweite Peak durch Übersättigung an $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zustande kommt. Bei Bild (9) ist diese Übersättigung von vornherein vorhanden. Beim ersten Peak handelt es sich jedoch nicht um einen Effekt der Vorsättigung des Elektrolyten mit gelöstem Zinkoxid. Derartige Peaks werden vielmehr immer beobachtet, wenn die Strom-Spannungskurven nicht vom Ruhepotential ausgehen, sondern von einem negativeren Potential ausgehend durchfahren werden. Die Höhe des Peaks hängt stark von der Potentialänderungsgeschwindigkeit ab, wie aus Bild (10) zu ersehen ist.

Bild (11) zeigt die Abhängigkeit der anodischen Strom-Spannungskurven des Zinks in gerührter 0.1 n NaOH-Lösung von der Potentialänderungsgeschwindigkeit. Alle Kurven sind vom Ruhepotential ausgehend gemessen. Beim Vergleich der Bilder (8) und (11) erkennt man den veränderten Verlauf dieser Kurven, der nicht auf den Beginn beim Ruhepotential zurückzuführen ist, sondern auf die Tatsache, daß hier gerührt wurde.

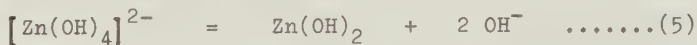
Unter Berücksichtigung der Rührabhängigkeit der Stromdichten der Zinkauflösung ist diesem Verhalten zu entnehmen,

daß sich nach Durchlaufen des Peaks aus der übersättigten Elektrolytlösung eine Deckschicht vermutlich von Zn(OH)_2 gebildet hat. Im einzelnen ist der folgende Verlauf der Reaktion anzunehmen:

Beim Ruhepotential bedeckt festes Zinkhydroxid bzw. Zinkoxid nur einen kleinen Teil der Oberfläche der Elektrode. Die anodische Zinkauflösung in der Lauge läuft mit geringer Hemmung ab.



Wird die Elektrode anodisch polarisiert, so steigt die Geschwindigkeit der Reaktion (4) und es kommt offenbar zur Übersättigung der Randschicht δ_N mit Zinkat-Anionen. Darauf fällt neuerlich Zinkhydroxid aus, und zwar in diesem Fall ein Film, dessen Auftreten den Stromabfall nach Durchlaufen des Peaks bewirkt.



Dabei ist es im Prinzip belanglos, ob die Verarmung der Randschicht an OH^- -Ionen die Hauptrolle spielt bei z.B. konstanter $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ -Konzentration, oder die Zunahme der $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ -Konzentration bei z.B. konstanter OH^- -Konzentration. Beide Effekte bewirken Übersättigung, auf die es hier allein ankommt. Es muß auch vermutet werden, daß das Kristallwachstum des festen Zinkhydroxids, das bereits vor Durchlaufen des Peaks auf der Elektrode vorliegen soll, zu langsam ist, um die Übersättigung der Randschicht zu verhindern. Bei der dann anfallenden Deckschicht wird es sich vermutlich um eine andere Modifikation des Zinkhydroxids handeln, eventuell auch um Zinkoxid.

4.2. Rührabhängigkeit der Stromdichte der Zinkauflösung.

Bild (12) zeigt die Strom-Spannungskurven des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung, 25 C°, bei verschiedenen Umdrehungszahlen der Elektrode. Die Potentialänderungsgeschwindigkeit betrug 30 mV/min. Alle Kurven sind vom Ruhepotential ausgehend gemessen. Die Kurven zeigen deutlich, daß im gesamten Aktiv- und Passivbereich die Diffusion gelöster Substanzen durch die hydrodynamische Flüssigkeitsgrenschicht eine wesentliche Rolle spielt. Durch Erhöhung der Drehzahl kann man die Diffusion stark beschleunigen. Wenn man die kritische Stromdichte, d.h. I bei -0.97 ± 0.01 Volt, bei verschiedenem ω bestimmt und $I_{\text{krit.}}$ gegen $\sqrt{\omega}$ aufträgt, erhält man eine Gerade der allgemeinen Gestalt:

$$I = a + b \sqrt{\omega}.$$

(I_{kritisch} wird aus den Strom-Spannungskurven entnommen). Auch hängt die Passivstromdichte I_P stark von der Drehzahl ab. Wenn man I_P bei -0.89 Volt (im Passivbereich) gegen $\sqrt{\omega}$ aufträgt, erhält man auch eine Gerade, die dieselbe Gestalt hat. Die Passivströme werden auch hier direkt aus den Strom-Spannungskurven entnommen, Bild (13). Daraus folgt, daß eine naheliegende Erklärung der Passivität hier versagt: Es kann nicht angenommen werden, daß die Passivität allein dadurch zustande kommt, daß ein dicker, aber poröser Primärfilm durch einen dünnen, porenfreien Oxidfilm ersetzt wird, so daß der Transport von Zinkionen durch diesen Film geschwindigkeitsbestimmend wird. Die Ionenwanderung durch ein halbleitendes Oxid hängt naturgemäß nicht davon ab, ob die Elektrolytlösung gerührt wird oder nicht. Bild (14) zeigt die Strom-Spannungskurve einer rotierenden Zinkelektrode in 0.1 n NaOH-Lösung, pH 13, bei 25 C°. Die Kurve wurde vom Ruhepotential ausgehend gemessen. Die Drehzahl betrug 4 U/s , $\sqrt{\omega} = 5 \text{ sec}^{-1/2}$, die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 300 mV/min. Der

als Plateau in Bild (6) bezeichnete Bereich tritt als erster anodischer Peak bei -1.06 ± 0.02 Volt auf.

In einer anderen Meßserie wurde das Potential nichtkontinuierlich, sondern vom Potential des kathodischen Schutzes ausgehend sprunghaft auf verschiedenen Stellen der Strom-Spannungskurve geändert und der zeitliche Verlauf des Polarisationsstromes registriert. Bild (15a) und (15b) zeigen das Ergebnis. Danach ist der Verlauf des Polarisationsstromes kompliziert. Bei Potentialen

$U > U_{\text{des zweiten Peaks}}$, d.h. das Passivierungspotential des Zinks, fällt der Strom sofort auf den Passivstrom ab.

Bei $U < U_{\text{des zweiten Peaks}}$ muß erst ein erhöhter Strom zur Ausbildung der Schicht fließen, also muß erst ein Maximum durchlaufen werden. Dieses Maximum wird um so später erreicht, je negativer das Potential gewählt wird.

4.3. Untersuchung der Vorbereitung der Elektrode.

Der kathodische Schutz:

Die Elektrode wurde nach dem Folieren abgespült und sofort in die Zelle geführt, in der sich der Elektrolyt befand.

Die Elektrode wurde potentiostatisch bei verschiedenen Polarisationsstromdichten kathodisch geschützt. Die Dauer des kathodischen Schutzes betrug 10 Minuten. Die Messungen wurden in frischer, ZnO-freier- sowie in mit ZnO-vorgesättigter 0.1 n NaOH -Lösung bei 25°C ausgeführt. Nach dem kathodischen Schutz wurde das Potential sprunghaft auf -1.08 Volt (beim ersten anodischen Peak) geändert und der zeitliche Verlauf des Polarisationsstromes registriert. Die Lösung wurde gerührt, 8 U/s , $\sqrt{\omega} = 7.08 \text{ sec}^{-1/2}$.

Bild (16) zeigt eine schematische Darstellung der registrierten Stromdichte-Zeitkurven. Es tritt ein Minimum auf, und zwar um so später, je größer die kathodische Polarisationsstromdichte ist. Nachher steigt der Strom an und fällt

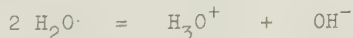
nach Überschreiten eines Maximums langsam mit der Zeit ab. Die Vorsättigung der Lösung mit Zinkoxid setzt die anodische Stromdichte stark herab. Man trägt $I_{\max}$ bzw. $I_{\min}$ gegen die kathodische Stromdichte auf. Die Bilder (17) und (18) zeigen, daß die kathodische Polarisationsstromdichte keine Rolle spielt, d.h. sie beeinflußt die Auflösung nicht.

Der Einfluß der kathodischen Polarisation wurde in mit ZnO vorgesättigter 0.1 n NaOH-Lösung, pH 12.9, 25 C°, untersucht. Die kathodische Stromdichte betrug -20 mA/cm^2 , sie wurde potentiostatisch eingestellt und für verschiedene Zeiten konstant gehalten. Der zeitliche Verlauf der anodischen Polarisationsstromdichte bei -1.08 Volt wurde registriert, 8 U/s , $\sqrt{\omega} = 7.08 \text{ sec}^{-1/2}$. Das Minimum tritt auf, und zwar umso später, je größer die Zeit der kathodischen Polarisation ist. Bild (19) zeigt die Auftragung von $I_{\min}$ und $I_{\max}$ gegen die Dauer der kathodischen Polarisation.

4.4. Deutung des Verlaufs der Stromdichte-Zeitkurve.

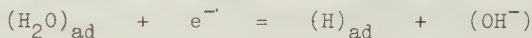
Die Gestalt der registrierten Stromdichte-Zeit-Kurve ist immer dieselbe, solange das Potential noch im aktiven Bereich liegt, d.h. die Polarisation $\pi = U_P - U_R \leq -0.19 \text{ Volt}$. U_P ist das kritische Passivierungspotential (-0.97 Volt), U_R ist das Ruhepotential (-1.16 Volt).

1. Wasserstoffentwicklung: Unter die Bedingung des kathodischen Schutzes fällt die Wasserstoffabscheidung durch Wasserzersetzung merklich ins Gewicht. Es kann erstens die Dissoziation der in großem Überschuß vorhandenen Wassermolekeln nach

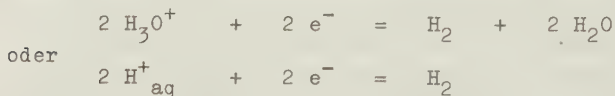


in der Grenzschicht H_3O^+ -Ionen nachliefern.

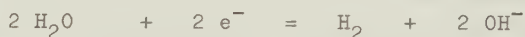
Zweitens muß es aber möglich sein, aus dem an der Elektrode adsorbierten H_2O -Molekeln unmittelbar nach



adsorbierten atomaren Wasserstoff zu gewinnen, so daß sich die vorgelagerte Dissoziation des Wassers erübrigt. Damit kommt zu der wasserstoffliefernden Reaktion



die folgende Parallelreaktion hinzu:



2. Die zeitlich sehr schnell ablaufende Stromänderung (AB) unmittelbar nach dem sprunghaften Umschalten des Potentiostaten vom Potential des kathodischen Schutzes auf den bestimmten anodischen Potentialwert kann durch Umladung der Doppelschicht erklärt werden.

3. Der Stromabfall (BC) ist durch Bildung einer nicht festhaltenden porösen, durchlässigen Primärschicht, die aus festem, gealtertem $Zn(OH)_2$ besteht, zu erklären. Diese Primärschicht enthält Poren und Zwischenräume, in denen ein Elektrolyt mit anderer Zusammensetzung als die außen vorgegebene Natronlauge vorliegt. Es ist naheliegend anzunehmen, daß die Zusammensetzung dieser Lösung der einer gesättigten, reinen $Zn(OH)_2$ -Lösung nahe kommt (vgl. Bild (20)).

4. Bei C steigt der Strom mit der Zeit bis zu einem Maximum D an, um dann wieder langsam abzufallen. Es wird angenommen, daß unmittelbar auf der Zinkoberfläche, unter der Primärschicht eine Übersättigung der Lösung in Poren an Zinkationen erreicht wird, d.h. daß das Löslichkeitsprodukt des Zinkhydroxids überschritten wird und Zink-

hydroxid neu gebildet werden kann (vgl. Bild (21)). Es ist dann anzunehmen, daß sich zunächst eine Primärschicht aufbaut, welche sich mit der Zeit verdichtet und schließlich als Passivschicht wirken kann.

4.5. Potentiostatische Untersuchung der Rührabhängigkeit der Stromdichte der Zinkauflösung.

4.5.1 Potentiostatische Messung der Stromdichte-Zeit-Kurve.

Die Stromdichte-Zeitkurve wurde nach sprunghaftem Umschalten des Potentiostaten vom Potential des kathodischen Schutzes auf das geforderte Potential registriert. Die Elektrode wurde vor Beginn der Messung 15 Minuten kathodisch polarisiert. Die Messungen wurden bei verschiedener Umdrehungszahl der rotierenden Zinkelektrode ausgeführt, einmal in ZnO-freien- und auch in mit ZnO-vorgesättigten Lösungen bei 25 °C. Die anodischen Stromdichten $I_{\min}$ und $I_{\max}$ wurden graphisch dargestellt.

Bilder (22) und (23) zeigen die Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichten $I_{\min}$ und $I_{\max}$ von $\sqrt{\omega}$ bei potentiostatischer Polarisation des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung bei - 1.08 Volt (beim ersten anodischen Peak), 25 °C.

Die Abhängigkeit des Stromes beim ersten Maximum B gerade nach Umschalten des Potentiostaten auf das geforderte Potential von $\sqrt{\omega}$ zeigt Bild (24). Daraus erkennt man, daß die Umladung der Doppelschicht von der Rotation der Elektrode unabhängig ist.

Bild (25) zeigt die Abhängigkeit des Stromes $I_{\max}$ bei 1.08 Volt und - 0.98 Volt von $\sqrt{\omega}$ in ZnO-freier Lösung, pH 13, bei 25 °C. Bei negativerem Potential wird demnach in Bezug auf die Stromdichte der Zinkauflösung prozentual weniger Hydroxid bzw. Oxid gebildet als bei - 0.98 Volt. Es liegt nahe, daraus zu schließen, daß

Poren bzw. Löcher des Primärfilms mit steigendem Potential enger werden.

Die Stromdichte-Zeit-Kurve des Zinks in mit ZnO-vorgesättigter 0.1 n NaOH-Lösung, pH 12.9, bei 25 C°, wurde bei verschiedenen Drehzahlen und verschiedenen Potentialwerten gemessen. Die anodischen Stromdichten $I_{\min}$ und $I_{\max}$ als Funktion von $\sqrt{\omega}$ zeigen die Bilder (26) und (27).

Nach der Theorie der Strömung und des Diffusionsvorgangs ergibt sich bei laminarer Strömung für die Diffusionsgrenzstromdichte:

$$I_G \sim C^0 \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2}$$

Bei konstantem C^0 und $D^{2/3}$ ist I_G direkt proportional $\omega^{1/2}$. Für diese Abhängigkeit ergibt sich eine Gerade der Gestalt

$$I = b \cdot \sqrt{\omega}.$$

Graphisch gesehen bedeutet dies eine Gerade, die durch den Ursprung geht. Die Gleichung wurde durch eine Messung von W. Vielstich und D. Jahn (42) bestätigt. Die Elektrolytlösung bestand aus 1 M KCl + 10^{-2} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + 10^{-2} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Es wurde eine Platinelektrode verwendet, die während der Messung deckschichtfrei blieb. Bei der Verwendung einer Zinkelektrode in Natronlauge ergaben die experimentell ermittelten Werte eine Gerade der allgemeinen Form

$$I = a + b \sqrt{\omega}.$$

Sowohl bei $I_{\min}$ als auch bei $I_{\max}$, die als Funktion von $\sqrt{\omega}$ graphisch dargestellt wurden, ist die Zinkelektrode zwar schon mit einer Deckschicht aus $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bzw. ZnO bedeckt, die jedoch porös ist. Das kommt in der Gleichung durch die Konstante a zum Ausdruck. Die Größe "a" ist

also auf das Vorhandensein einer Deckschicht zurückzuführen. Durch diese Deckschicht ist die Diffusion von OH^- -Ionen zur Zinkoberfläche hin gehemmt. Bei steigendem positivem Potential wird mehr Oxid gebildet, was wiederum bewirkt, daß die Poren in der Primärschicht enger werden. Dies drückt sich graphisch in der Abnahme der Ordinatenwerte des Schnittpunkts der Geraden aus (vgl. Bild: 25). Auffällig ist die Abnahme der Steigung der experimentell ermittelten Geraden mit positiver werdendem Potential. Diese unterschiedliche Neigung können durch mehrere Faktoren bewirkt werden.

Bei niedrigeren Potentialen ist die Elektrode unvollständig bedeckt, so daß Zink direkt mit der 0.1 nNaOH-Lösung in Kontakt steht. Mit steigendem Potential nimmt der Bedeckungsgrad zu und es treten Poren auf. In den Poren wird eine gesättigte $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Lösung angenommen, so daß nun die Zinkelektrode vorwiegend mit dieser Lösung in Kontakt steht. Bei weiter zunehmendem Potential werden die Poren enger bzw. sie verschwinden, so daß jetzt vorwiegend Zinkoxid in Kontakt mit NaOH-Lösung steht. Da Zink in Form von Zn^{2+} , von $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ oder auch als hydratisiertes Zn^{2+} in Lösung gehen kann und diese Diffusionsteilnehmer unterschiedliche Diffusionskoeffizienten aufweisen und außerdem in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und damit vom Bedeckungsgrad verschiedene Beiträge zum Gesamttransport liefern, wird eine Änderung der Diffusionsvorgänge mit dem Elektrodenpotential verständlich. Dies drückt sich in einer Änderung der Steigung der ermittelten Geraden aus.

Die Vorsättigung der Lösung mit Zinkoxid führt zur Abnahme des gemessenen Stromes der Zinkauflösung. Auch hierbei gilt die getroffene Aussage über Ordinatenschnittpunkt und Steigung (vgl. Bilder: 26, 27).

4.5.2 Rührabhängigkeit der Passivstromdichte I_p

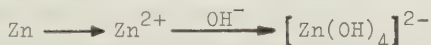
Die Elektrode wurde wie erwähnt vorbereitet. Das Elektrodenpotential wurde potentiostatisch auf einen Potentialwert im Passivbereich sprunghaft geändert. Die Stromdichte-Zeit-Kurve wurde nach Umschalten des Potentiostaten registriert. Bild (28) zeigt eine schematische Darstellung der registrierten Kurve. Sie erreicht sehr schnell den stationären Zustand. Zur Deutung der Passivierung wurde das folgende Modell vorgeschlagen (34), vgl. Bild (29).

Die Primärschicht bleibt nachweislich im Potentialbereich der Passivität erhalten. Nun tritt am Porengrund des Primärfilms eine dichte Oxidschicht auf. Nach wie vor steht eine reine Zinkhydroxidlösung in Berührung mit dem Passivoxid. Die Stromdichte-Zeit-Kurven wurden bei Potentialwerten, die im Passivbereich liegen, gemessen. Beim Beginn der Messung betrug die Drehzahl der Elektrode 8 U/s. Nachdem der Strom stationär war, wurde die Drehzahl stufenweise während der Registrierung des Passivstromes auf 12, 16, 20, 24 und 28 U/s geändert. Die Messungen wurden bei - 0.62 und - 0.32 Volt durchgeführt. Bild (30) zeigt die Auftragung von I_p gegen $\sqrt{\omega}$, wonach I_p rührabhängig ist.

Bild (31) zeigt das Ergebnis dieser Messung bei Benutzung einer frischen 0.1 n NaOH-Lösung für jede Messung.

Weil die Ionenwanderung durch ein halbleitendes Oxid, wie ZnO , nicht davon abhängt, ob die Elektrolytlösung gerührt wird oder nicht, wäre es dann zu erwarten, daß im Passivbereich der Transport von Zinkionen durch diesen Film geschwindigkeitsbestimmend wird, was nach den Messungen jedoch nicht der Fall ist. Die Messungen zeigen deutlich, daß auch im Passivbereich die Passivströme noch

rührabhängig sind. Dies läßt die Annahme zu, daß die Passivschicht noch durchlässig und porig ist, d.h. Zn^{2+} -Ionen können noch in den Poren der Passivschicht direkt mit OH^- -Ionen gemäß

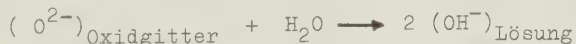


reagieren. Diese Reaktion ist diffusionsbestimmt.

Bild (32) zeigt die Rührabhängigkeit der Passivstromdicht I_p bei - 0.52 Volt, nach 15 und 30 Minuten anodischer Vorpolarisation bei 25 C°. Die Lösungen (0.1 n NaOH-Lösung, pH 13) enthielten beim Beginn der Messung kein gelöstes Zinkoxid. Bild (33) zeigt eine schematische Darstellung der Elektrodenoberfläche im Passivbereich. Im Passivbereich löst sich die gebildete Oxidschicht langsam auf. Die Auflösung kommt durch Überlagerung von Teilreaktionen zustande, wie etwa die Korrosion deckschichtfreier Metalle. Der anodische Teilvorgang ist der Übergang von Zn^{2+} -Ionen aus dem Oxidgitter in die Lösung nach



d.h. "nichtoxidierende" Auflösung. Der kathodische Teilvorgang ist die Reduktion von O^{2-} -Ionen des Oxidgitters mit Wasser zu OH^- -Ionen nach



d.h. "nichtoxidierende" Auflösung.

Die Teilreaktionen müssen bei jedem Wert des Elektrodenpotentials gleich schnell ablaufen, so lange es sich nicht um oxidierende oder reduzierende Auflösung handelt. Im Passivbereich setzt auch die Vorsättigung der Lösung mit ZnO die Passivstromdichte stark herab. Bild (34) zeigt diesen Einfluß.

Bild (35) zeigt eine schematische Darstellung der Stromdichte-Zeit-Kurve bei - 0.9 Volt, d.h. gerade nach der Passivierung, in mit ZnO-vorgesättigter 0.1 n NaOH-Lösung bei 25 C°, pH 12,9. Diese läßt den Schluß zu, daß die Vorsättigung der Lösung mit Zinkoxid zur schnellen Bildung der Oxidschicht führt. Mithin nimmt der anodische Strom mit der Zeit ab bis er den Ordinatenwert $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht und wird vorübergehend negativ, erreicht einen maximalen negativen Wert, bleibt dort eine beträchtliche Zeit konstant, dann steigt er wieder mit der Zeit langsam an, d.h. eine kathodische Schleife tritt auf. Es wäre dann zu erwarten, daß sich die Elektrode wieder aktiviert, d.h. die passivierende Substanz sollte verschwinden. Die galvanostatische Entladekurve, gemessen nach 1/2 Stunde anodischer Belastung, weist ein ausgeprägtes Plateau auf, das die Existenz einer noch vorhandenen Zinkoxidschicht beweist. Daraus geht hervor, daß H₂-Abscheidung an der Oxidfläche möglich ist. Es kann dann angenommen werden, daß sich zuerst eine dünne Oxidschicht bildet, die unter H₂-Abscheidung nach



wächst. Im Bereich des negativen Maximums ist das Potential an der Phasengrenze Oxid/Lösung konstant. Dies führt zu einer gleichbleibenden Geschwindigkeit der H₂-Abscheidung. Die konstante Geschwindigkeit dieser Reaktion und der Bildung der Zinkationen bestimmen die erforderliche Feldstärke, den Strom konstant zu halten.

Bei sehr dünnen Filmen steigt die Geschwindigkeit der H₂-Abscheidung schnell an. Es ist möglich, daß bei solch negativem Potential Abstoßungskräfte zwischen Zink und OH⁻-Ionen, die durch den dünnen Film einwandern können,

auftreten. Dies führt zu einem weniger positiven Helmholtzschschen Potential und auch zu einer geringeren Zunahme der Geschwindigkeit der H_2 -Abscheidung. Diese Vorstellung stimmt mit der Antropovschen-Theorie über das ϕ -Potential überein. Der Wiederanstieg des Stromes mit der Zeit kann so gedeutet werden, daß bei einer bestimmten Oxidschichtdicke der Durchtritt von Elektronen durch die Schicht so gering ist, daß keine H_2 -Entwicklung mehr möglich ist, wobei das Verzeichen des Stromes sich ändert und die Reaktion der Zinkatbildung findet dann an der Elektrodenoberfläche statt. Die Feldstärke muß dann wieder konstant bleiben, um den Kationentransport durch die Schicht zu ermöglichen. Man kann daher vermuten, daß beim negativen Stromplateau, wo die Schicht dünner ist, Elektronenaustausch durch Tunnel-Effekt stattfindet. Bild (36) zeigt eine schematische Darstellung des Oxidschichtwachstums unter H_2 -Abscheidung durch H_2O -Zersetzung. Mit Erhöhung der Drehzahl der Elektrode steigt die Stromdichte der H_2 -Abscheidung an, d.h. der Transport von H_2O -Molekülen zur Oberfläche ist rührabhängig. Es ist auch zu bemerken, daß die Erhöhung der Elektrodendrehzahl zur langsamen Passivierung führt, und zwar um so langsamer, je großer $\sqrt{\omega}$ ist. Bild (37) stellt die Zeit der Erreichung des Ordinatenwertes $0 \mu A/cm^2$ als Funktion von $\sqrt{\omega}$ bei $25^\circ C$ dar.

4.6. Galvanostatische Untersuchung der Passivierung des Zinks.

Die Reduktion der auf der Zinkoberfläche ausgefallenen Substanzen lässt sich übersichtlicher durch galvanostatische, kathodische Polarisierung untersuchen. Für solche Messungen wurde das Potential entweder sprunghaft oder kontinuierlich bis zu den bestimmten Werten vor oder

nach der Passivierung verändert, dann aber für verschiedene Zeiten konstant gehalten. Danach wurde jeweils von der potentiostatischen auf eine galvanostatische Anordnung umgeschaltet und die Potential-Zeit-Kurven bzw. die Entladekurve bei konstantem Polarisationsstrom mit einem Kompensationsschreiber registriert. Die kathodische Entladekurve weist ein deutlich ausgeprägtes Plateau auf, das die Bestimmung des Reduktionspotentials des reduzierbaren Stoffes erlaubt. Es kann angenommen werden, daß der reduzierbare Stoff aus Zinkoxid besteht. Bild (38) zeigt den schematischen Verlauf der gemessenen Entladekurve. Nach Durchlaufen des Plateaus fällt das Elektrodenpotential dann zur kathodischen Wasserstoffabscheidung ab. Das Plateau der Reduktionskurve hängt merklich von der Entladestromdichte ab, was auf eine entsprechende Überspannung der Oxidreduktion schließen läßt. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Reduktionsladung Q_G von $\sqrt{\omega}$ wurde wie folgt verfahren: Das Potential wurde vom kathodischen Schutzwert bis - 1.02 Volt, d.h. kurz nach Durchlaufen des ersten anodischen Peaks, kontinuierlich verändert, dann aber für 30 Minuten konstant gehalten. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 100 mV/min. Danach wurde auf die galvanostatische Anordnung umgeschaltet und die Entladekurve registriert. Die Entladestromdichte betrug - 5 mA/cm². Eine mit ZnO-vorgesättigte 0.1 n NaOH-Lösung, pH 12.9, bei 25 C°, wurde benutzt. Die Abhängigkeit der Reduktionsladung Q_G von $\sqrt{\omega}$ ist in Bild (39) graphisch dargestellt. Daraus kann man folgern, daß bei wachsender Umdrehungszahl der Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche zunimmt. In einem anderen Versuch wurde das Potential vom kathodischen Schutzwert bis - 0.98 Volt, d.h. kurz vor der Passivierung, kontinuierlich verändert, dann aber für Zeiten zwischen 15 und 90 Minuten konstant ge-

gehalten, dann wurden die Entladekurven bei konstanten kathodischen Polarisationsstromdichten ($- 1 \text{ mA/cm}^2$) registriert. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 100 mV/min . Gemessen wurde bei konstanter Drehzahl der Elektrode (20 U/s). Bild (40) zeigt die Reduktionsladung Q_C als Funktion der Zeit der anodischen Polarisation. Daraus sieht man, daß die Menge des gebildeten Oxids proportional zu der Zeit der potentiostatischen anodischen Polarisation ist. Die Messung wurde in 0.1 n NaOH -Lösung, $\text{pH } 13$, bei 25°C durchgeführt. Die Abhängigkeit des Oxidreduktionspotentials von der Entladestromdichte wurde untersucht. Das Potential wurde vom kathodischen Schutzwert auf $- 0.98 \text{ Volt}$ sprunghaft verändert, dann 15 Minuten konstant gehalten. Danach wurden die Entladekurven bei verschiedenen Entladestromdichten gemessen. Die Drehzahl der Elektrode betrug 20 U/s . Die Messungen wurden in 0.1 n NaOH -Lösung durchgeführt. Die Funktion $E = E(I)$ ist graphisch aufgetragen worden. Bild (41) zeigt das Ergebnis. Durch Extrapolation der erhaltenen Kurve auf $I = 0$ soll das Gleichgewichtspotential $E_{\text{Zn/ZnO}}$ bzw. $E_{\text{Zn/Zn(OH)}_2}$ bestimmt werden. Man erkennt zunächst, daß dieses Gleichgewichtspotential für den außen stromlosen Fall demnach $- 1.44 \pm 0.02 \text{ Volt}$ ist. Es wird darauf hingewiesen, daß die nach solcher längerer Passivierung gemessenen Reduktionspotentiale vom thermodynamischen Gesichtspunkt keine Aussagekraft mehr haben, da die Reduktion dicker Oxidschichten eine erhebliche Überspannung erfordert. Bild (42) zeigt eine schematische Darstellung einer Entladekurve, die nach potentiostatischer Vorpolarisation bei $- 0.52 \text{ Volt}$, d.h. nach dem Umschlagen des Elektrodenzustandes zur Passivität, erhalten wurde.

Es läßt sich aus der Entladekurve schließen, daß zwischen Oxid-Reduktion und Wasserstoffabscheidung angedeutete weitere Haltepunkte (E_3) bei -1.44 ± 0.04 Volt auftreten, für die eine Deutung noch fehlt. Die Messungen wurden in 0.1 n NaOH-Lösung, pH 13, bei 25 C°, bei verschiedenen $\sqrt{\omega}$ (4 U/s und 12 U/s) durchgeführt. Das Potential wurde vom kathodischen Schutzwert auf -0.52 Volt sprunghaft verändert, dann für eine Stunde konstant gehalten. Danach wurden die Entladekurven registriert. Es wurde festgestellt, daß $E_{\text{Zn/ZnO}}$ rührunabhängig ist. Die Passivstromdichte bleibt noch rührabhängig, z.B. betrug sie $400 \mu\text{A/cm}^2$ bei 4 U/s und $670 \mu\text{A/cm}^2$ bei 12 U/s. Bild (43) zeigt $E_{\text{Zn/ZnO}}$ als Funktion der Entladestromdichte bei 12 U/s.

4.7. Primäre anodische Passivschichten und ihre Umwandlung.

Wie erwähnt, entsteht bei anodischer Passivierung des Zinks auf der Elektrodenoberfläche primär eine oxidische Deckschicht. Da die anodische Oberfläche als Keim wirkt und wegen der besonderen Konzentrationsverhältnisse im anodischen Flüssigkeitsfilm treten die Ausscheidungen lokalisiert auf. Enthalten die anodischen Passivschichten Oxide, so sind sie nach Huber (41) durch sekundäre Umwandlung entstanden. Ob derartige Umwandlungen stattfinden, hängt von der thermodynamischen Stabilität des Systems und von der Kinetik der Reaktion ab.

Zur Prüfung der Frage, ob die im Aktivbereich gebildete Primärschicht verschwindet, wenn die Elektrode passiviert wird, wurde wie folgt verfahren: Es wurde zunächst das Potential sprunghaft vom kathodischen Schutzpotential auf -0.97 Volt, d.h. beim Passivierungspotential, geändert, dann aber 10 Minuten konstant gehalten, so daß sich eine erhebliche Menge an Primärschicht bilden mußte. Diese wurde nicht kathodisch reduziert, sondern es wurde sofort

anschließend das Potential kontinuierlich mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit von 300 mV/min auf den Wert - 0.75 Volt, d.h. in den Passivbereich, gebracht und dort nochmals 10 Minuten gehalten, dann wurde galvanostatisch reduziert. Die Messungen wurden in 0.1 n NaOH-Lösung, pH 13, 25 C°, bei verschiedenen Drehzahlen ausgeführt. Die Abhängigkeiten der Stromdichten $I_{(-0.97 \text{ Volt})}$ und $I_{(-0.75 \text{ Volt})}$ von $\sqrt{\omega}$ zeigen die Bilder (44) und (45).

Man erkennt daraus zunächst, daß die nach 10 Minuten anodischer Polarisation bei - 0.97 Volt gemessenen Ströme noch diffusionsabhängig sind. Diese Abhängigkeit zeigt sich in einer Gerade von der allgemeinen Form

$$I_{(-0.97 \text{ Volt})} = a + b \sqrt{\omega}.$$

Nach Umschalten des Potentials in den Passivbereich beginnt die Umwandlung der Primärschicht in eine Passivschicht, indem die Poren auf der Oberfläche immer enger und die gemessenen Ströme dadurch immer kleiner werden. In diesem Falle wird ebenso ein linearer Zusammenhang zwischen I und $\sqrt{\omega}$ gefunden, wobei die Meßwerte allerdings wesentlich stärker streuen als bei den Messungen von Bild (30), (vgl. Bild (45)).

Die gemessene Entladekurve (die Entladestromdichte betrug - 1mA/cm²) weist bei den Drehzahlen 8 U/s und 12 U/s ein ausgeprägtes Plateau bei - 1.2 ± 0.02 Volt auf. Mit der Zunahme der Drehzahlen tritt ein anderes Plateau bei - 1.43 ± 0.03 Volt auf.

Die Rührabhängigkeit der auf der Elektrodenoberfläche gebildeten Oxidmenge wurde auch untersucht. Sie ist jedoch unübersichtlich. Bild (46) zeigt die Abhängigkeit der Reduktionsladung Q_G von $\sqrt{\omega}$ bei -0.52 Volt. Daraus kann man entnehmen, daß im Passivbereich die Reduktions-

ladung bzw. die Menge des gebildeten Oxids $\sqrt{w}$ proportional ist. Die Entladekurven wurden nach 1/2 Stunde anodischer Vorpolarisation bei 25 °C aufgenommen. Die Entladestromdichte betrug -1 mA/cm^2 . Die Kurven weisen immer, unabhängig von der Drehzahl, ein ausgeprägtes Plateau bei -1.19 Volt auf, in Übereinstimmung mit dem Gleichgewichtspotential der Zn/Zn(OH)_2 - bzw. Zn/ZnO -Elektrode.

Bild (47) zeigt die Reduktionsladung Q_C als Funktion der Zeit der anodischen Vorpolarisation. Das Potential wurde sprunghaft auf -0.52 Volt geändert, dann für verschiedene Zeiten konstant gehalten. Danach wurde auf die galvanostatische Anordnung umgeschaltet und die Entladekurven registriert. Daraus kann man erkennen, daß mit steigender Vorpolarisationsdauer die Menge des gebildeten Oxids ansteigt. Die Messungen wurden in ZnO -freier 0.1 n NaOH -Lösung, $\text{pH } 13$, bei 25 °C, ausgeführt.

4.8. Die Temperaturabhängigkeit der Passivierung des Zinks.

Der Einfluß der Temperatur auf die Passivierung des Zinks in verdünnter Natronlauge wurde untersucht. Potentiostatische Messungen der Stromdichte-Zeit-Kurven bei verschiedenen Potentialen und Temperaturen wurden ausgeführt. Das Potential wurde vom Potential des kathodischen Schutzes ausgehend sprunghaft auf den geforderten Wert geändert. Nach 30 Minuten anodischer Polarisation wurde auf eine galvanostatische Anordnung umgeschaltet und die Entladekurve registriert, d.h. die Deckschicht wurde galvanostatisch reduziert. Der Entladestrom betrug -1 mA/cm^2 .

Man erkennt, daß mit steigender Temperatur die Passivierung immer schneller eintritt und daß dabei die gebildete Oxidmenge sinkt, offenbar also die Oxidschichtdicke ebenfalls sinkt. Einen schematischen Verlauf der Stromdichte-

Zeit-Kurven des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung im aktiven Bereich bei verschiedenen hohen Temperaturen zeigt Bild (48).

4.8.1. Potentiostatische Messung bei - 1.08 Volt.

Die Stromdichte-Zeit-Kurve weist ein Maximum auf. Dieses Maximum erscheint um so schneller, je höher die Temperatur ist. Die Stromdichte $I_{\max}$ ist rührabhängig. Die Bilder (49), (50) zeigen $I_{\max}$ als Funktion von bei 25, 45 und 60 C°. Für diese Abhängigkeit ergibt sich eine Gerade der allgemeinen Gestalt:

$$I_{\max} = a + b \sqrt{\omega}.$$

Der Ordinatenabschnitt "a" kann als ein Maß für die Menge des gebildeten Zn(OH)_2 bzw. ZnO angenommen werden. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt "a" bis $T = 45 \text{ C}^\circ$ zu, d.h. die Menge des gebildeten Zn(OH)_2 bzw. ZnO ist bei 45 C° am größten. Bei Raumtemperatur besteht das Korrosionsprodukt aus ZnO und verschiedenen Modifikationen von Zn(OH)_2 . Es hat sich erwiesen (52), daß unterhalb von $35 - 40 \text{ C}^\circ$ Zn(OH)_2 eine stabile Form ist, während oberhalb dieser Temperatur ZnO eine stabile Phase darstellt. Die Erhöhung der Temperatur über 45 C° bewirkt die Umwandlung von Zn(OH)_2 in ZnO , so ist z.B. bei 85 C° das Korrosionsprodukt nur ZnO (53). Es ist auch zu bemerken, daß der Ordinatenabschnitt "a" bei 60 C° kleiner ist als bei 45 C° und daß die Stromdichte $I_{\max}$ kleiner ist als bei 45 C° .

Es ist zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Auflösung des gebildeten Zn(OH)_2 bzw. ZnO größer wird bei Erhöhung der Temperatur. Dies führt zur Annahme, daß die Menge des Korrosionsproduktes bei $T > 45 \text{ C}^\circ$ kleiner wird als bei $T \leq 45 \text{ C}^\circ$ und daß die gebildete Deckschicht dichter wird.

Bild (51) zeigt die Ladung als Funktion von $\sqrt{\omega}$. Die Deckschicht wird nach 1/2 Stunde anodischer Polarisation reduziert, bei 45 C° wie auch bei 60 C°. Es ist zu sehen, daß die gebildete Menge des schützenden ZnO bzw. Zn(OH)₂ abnimmt bei Erhöhung der Temperatur. Diese dichte Schicht gewährleistet eine starke Bedeckung der Zinkoberfläche und verkleinert die Korrosionsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Temperatur tritt eine kathodische Schleife auf, und zwar um so später, je höher die Drehzahl der Elektrode ist, wie aus Bild (52) zu ersehen ist.

4.8.2. Potentiostatische Messung bei - 1.0 Volt.

Die Rührabhängigkeit der Stromdichte bei - 1.0 Volt ist aus Bild (53) zu ersehen. Die Abhängigkeit der Stromdichte $I_{\max}$ von $\sqrt{\omega}$ wurde bei 25 C° und 45 C° untersucht. Es ergibt sich eine Gerade der allgemeinen Gestalt:

$$I_{\max} = a + b \sqrt{\omega}.$$

Der Ordinatenabschnitt "a" wie die Stromdichte $I_{\max}$ sind bei 45 C° kleiner als bei 25 C°, d.h. die gebildete Deckschicht bei 45 C° ist dichter als die bei 25 C°. Nach 30 Minuten anodischer Polarisation wird die Stromdichte wie auch der Ordinatenabschnitt "a" kleiner (vgl. Bild: 54). Daraus kann man entnehmen, daß sich die Deckschicht mit der Zeit verdichtet und als Passivschicht wirken kann. Es wird auch festgestellt, daß mit Erhöhung der Temperatur die kathodische Schleife schneller bei positiververwendendem Potential auftritt, d.h. sie tritt schneller bei - 1.0 Volt als bei - 1.08 Volt auf bei 45 C°. Das Maximum der kathodischen Schleife ist auch von $\sqrt{\omega}$ abhängig, wie aus Bild (55) zu sehen ist.

4.8.3. Potentiostatische Messung bei - 0.97 Volt, d.h. beim Passivierungspotential.

Die Stromdichte-Zeit-Kurven bei - 0.97 Volt wurden bei 15 C°, 25 C° und 55 C° registriert (vgl. Bilder: 56 - 57). Bei konstantem $\sqrt{\omega}$ tritt ein Maximum auf, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Die Form der Stromdichte-Zeit-Kurve zeigt mit zunehmender Temperatur eine Erhöhung des Strom-Maximums mit gleichzeitiger Zunahme der Steigung im abfallenden Teilstück. Bei 55 C° wird der Strom nach Überschreiten des Strom-Maximums vorübergehend negativ, dann steigt er wieder langsam an, d.h. es tritt eine kathodische Schleife auf. Bei konstanter Temperatur verschiebt sich das Strom-Maximum und damit auch die kathodische Schleife bei Erhöhung der Drehzahl der Elektrode nach größeren Zeiten hin, wie Bild (58) zeigt. Die Stromdichte beim Maximum der kathodischen Schleife ist dem $\sqrt{\omega}$ proportional, d.h. sie ist rührabhängig. Für diese Abhängigkeit ergibt sich eine Gerade der allgemeinen Gestalt:

$$I_{\max} \text{ (der Schleife) } = a - b \sqrt{\omega}$$

wie Bild (59) zeigt.

Bild (60) zeigt die Abhängigkeit des Strom-Maximums von bei verschiedenen Temperaturen. Bei 15 C° und 25 C° ergibt sich eine Gerade der mathematischen Gestalt:

$$I_{\max} = a + b \sqrt{\omega} .$$

Bei höherer Temperatur, z.B. 55 C°, passiviert sich die Elektrode sehr schnell. Das Auftreten der kathodischen Schleife gibt einen Hinweis darauf, daß sich eine merkliche Menge des passivierenden Oxids gebildet hat. Bei 55 C° ist $I_{\max}$ von $\sqrt{\omega}$ nicht mehr linear abhängig wie bei 15 C°. Wenn man die Ordinatenabschnitte " $a_{15 \text{ C}^\circ}$ " und " $a_{25 \text{ C}^\circ}$ " als Maß für die gebildete Menge von Zn(OH)_2 bzw.

ZnO betrachtet, so leuchtet ein, daß die Schichtdicke bei Erhöhung der Temperatur abnimmt. Es ist auch zu bemerken, daß die Stromdichten $I_{\max}$ bei Erhöhung der Temperatur für konstantes $\sqrt{\omega}$ zunehmen. Dies zeigt die starke Porosität der Schicht. Die Umwandlung dieser porösen Schicht in eine dichtere Schicht hat das Auftreten einer kathodischen Schleife zur Folge. Eine Erklärung könnte möglicherweise durch die Umbildung von Zn(OH)_2 in ZnO gegeben werden.

Bild (61) zeigt $I_{\max}$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Werte von $\sqrt{\omega} = \text{const.}$ Für festes T nimmt $I_{\max}$ mit steigendem $\sqrt{\omega}$ zu.

4.8.4. Potentiostatische Messung bei - 0.52 Volt, d.h. im Passivbereich.

Die Abhängigkeit der Passivstromdichte I_p von $\sqrt{\omega}$ bei verschiedenen Temperaturen wurde untersucht. Nach dem kathodischen Schutz wurde das Potential sprunghaft, potentiostatisch auf - 0.52 Volt eingestellt. Die Elektrode wurde 30 Minuten anodisch polarisiert, dann kathodisch reduziert. Die Messungen wurden bei 15 C°, 25 C°, 55 C° und 75 C° ausgeführt. Die Passivstromdichte I_p , unmittelbar vor der Reduktion, d.h. nach 30 Minuten, wurde gegen $\sqrt{\omega}$ aufgetragen. Bild (62) zeigt das Ergebnis. Der Abhängigkeit des Passivstromes von $\sqrt{\omega}$ bei verschiedenen Temperaturen gehorcht eine Gleichung der allgemeinen Form

$$I_p = a + b \sqrt{\omega}.$$

Der Ordinatenabschnitt "a" als Maß für die Menge des gebildeten Zn(OH)_2 bzw. ZnO zeigt, daß bei Erhöhung der Temperatur bis 55 C° die Menge der auf der Elektrodenoberfläche vorliegenden Substanz abnimmt, d.h. der Passivfilm wird dünner. Die Temperaturerhöhung bewirkt auch eine Zunahme des Passivstromes, was auf die Erhöhung der Porosi-

tät der Passivschicht zurückzuführen ist, d.h. sie führt zur Schwächung der Passivität wegen der Auflösung des gebildeten Oxids. Eine genaue definierte Abhängigkeit der Funktion $Q_C = f(\sqrt{\omega})$ von der Temperatur ist allerdings nicht zu erkennen. Aus Bild (63) erkennt man, daß bei konstanter Temperatur der Passivstrom mit steigendem $\sqrt{\omega}$ zunimmt.

4.9. Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskurve des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung.

Bild (64) zeigt die potentiostatisch registrierte Strom-Spannungskurve des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung bei verschiedenen Temperaturen, und zwar bei 25 C° und 70 C°. Alle Kurven wurden von kathodischen Strömen ausgehend gemessen. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 120 mV/min. Die Drehzahl der Elektrode war 2 U/s. Unterteilt man die Strom-Spannungskurve in vier Bereiche, so erkennt man deutlich den unterschiedlichen Einfluß der Temperatur. Im Bereich der aktiven Metallauflösung steigt die Stromdichte mit der Temperatur an. Nach dem aktiven Bereich erscheint bei 25 C° eine kathodische Schleife, die bei ca. - 0.52 Volt in ein Passivplateau übergeht. Bei einer Temperatur von 50 C° und 70 C° verschwindet diese Schleife. Die Passivstromdichte steigt bei ca. - 0.52 Volt etwas an und geht in ein Plateau über, das bis ca. + 0.88 Volt reicht. Die Plateauhöhe ist bei 50 C° am größten, und bei 70 C° liegt sie höher als bei 25 C°.

Die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt der Stromdichteanstieg vor dem Bereich der Sauerstoffabscheidung. Es tritt eine Maximum auf, das nach Angaben von Powers (39) durch Abblättern der Oxidschicht entstehen könnte und wäre auf eine Umstrukturierung bzw. Neubildung der Oxidschicht zurückzuführen.

Bei Beginn der Sauerstoffabscheidung ist die Überspannung bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ größer als bei den beiden anderen Temperaturen, während der Sauerstoffentwicklung zeigt sich jedoch, daß die Stromdichte bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ um ca. eine Größenordnung höher ist als bei den anderen Kurven.

Die Strom-Spannungskurven bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, vor dem Einsetzen einer starken Sauerstoffabscheidung, zeigt Bild (65). Der Kurvenverlauf bleibt unbeeinflusst davon, ob die Elektrode am Ruhepotential oder bei vorgegebenem Potential im Passivgebiet eingesetzt wurde. Im Fall (a) wurde die Messung erst bei -0.6 Volt , also im Passivbereich begonnen, im Fall (b) jedoch beim Ruhepotential. Man sieht deutlich, daß der im Passivbereich zwischen -0.6 Volt und -1.0 Volt und im Bereich der Sauerstoffabscheidung ab $+1.5\text{ Volt}$ beim Fall (a) höher liegt als bei (b). Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß beim Einsetzen der Messung beim Ruhepotential die Oxidschicht dichter wird als bei Einsetzen erst im Bereich von -0.6 Volt .

Bild (66) zeigt die quasi-stationäre Stromdichte-Spannungskurven in 0.1 n NaOH -Lösung, gemessen nach 1 Stunde anodischer Vorpolarisation, bei verschiedenen Drehzahlen, bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Elektrode wurde vom Potential des kathodischen Schutzes sprunghaft auf den gewünschten Wert gebracht und die Strom-Zeit-Kurve wurde registriert. Es ist festzustellen, daß der Strom im ganzen Potentialbereich diffusionsabhängig ist. Nach der anodischen Vorpolarisation wurde jeweils von der potentiostatischen auf eine galvanostatische Anordnung umgeschaltet und die dabei auftretende Entladekurve registriert. Die Messungen wurden bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Drehzahl der Elektrode betrug 2 U/s , der Entladestrom aber -1.0 mA/cm^2 . Bilder (67) und (68) zeigen die Reduktionsladung Q_C als Funktion des Potentials bei diesen verschiedenen Tempera-

turen. Daraus geht hervor, daß im Gebiet der aktiven Zinkauflösung die Menge der reduzierbaren Substanz bei gleichbleibendem Potential mit Erhöhung der Temperatur abnimmt. Der aktiv/passiv Übergang äußert sich bei gleicher Polarisationszeit in einer drastischen Verminderung des reduzierbaren Oxids. Im Passivbereich nimmt dann die gebildete Oxidmenge, im Einklang mit den Vorstellungen von Giovanoli (54) über oxidische Passivschichten, linear mit dem Potential zu. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Erhöhung der Dichte des gebildeten Oxids. Im Bereich von - 0.5 Volt bis + 0.4 Volt treten bei allen Temperaturen Maxima der Reduktionsladung auf. Ab + 0.45 Volt erkennt man wieder das Abnehmen der Schicht durch das Abblättern und die darauffolgende Bildung einer neuen Oxidschicht.

5. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Deckschichten.

5.1. Einfluß des Potentials auf die Struktur der Deckschicht.

Der Einfluß des Potentials auf die Art und die Struktur der sich ausbildenden Deckschicht wurde mit rasterelektronenmikroskopischen Methoden untersucht. Dazu wurde die Elektrode vor Beginn der Messung geschliffen und bis zu Spiegelglanz poliert, dann kathodisch polarisiert und von diesem negativen Potential sprunghaft auf verschiedene anodische Potentialwerte eingestellt. Die anodische Polarisationszeit betrug 60 min., als Lösung wurde 0.1 n NaOH mit einem pH-Wert von 13 benutzt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen, z.B. 25 °C und 50 °C durchgeführt. Die Elektrodenumdrehungszahl betrug 2 U/s bzw. 20 U/s. Um die gebildeten Deckschichten anschließend im

REM untersuchen zu können, mußte die Elektrode etwas geändert werden. Die modifizierte Elektrodenanordnung ist im Bild (69) dargestellt. Nach der Messung wurde die Elektrode aus der Lösung genommen und von ihr eine Probe für die REM-Untersuchung abgesägt. Die Bilder (70: a-j) zeigen die Struktur der nach einer Stunde anodischer Polarisation gebildeten Deckschichten im Potentialbereich von - 1.03 Volt (im Bereich der Primärschichtbildung) bis + 1.5 Volt (kurz vor der Sauerstoffentwicklung).

Bis zu einem Potential von - 1.03 Volt, d.h. bei Potentialen, die etwas oberhalb des Wertes für den ersten Peak der Stromspannungskurve liegen, bildet sich eine dünne weiße Deckschicht (Bild: 70 a). Von Powers (40) wurde diese Deckschicht als Typ I bezeichnet. Mit zunehmendem Potential ändert sich die Farbe dieser Schicht stufenweise bis zu vollständigem Schwarz. Diese erste Deckschicht bildet sich auf den Teilen der Oberfläche, auf denen die lokale Stromdichte und die Übersättigung am größten ist.

Bei einem Potential, das nur wenig negativer liegt als das Passivierungspotential des Zinks, also z.B. bei - 1.0 Volt, wird die bereits vorhandene Deckschicht dunkler. Dies ist auf die Bildung einer neuen Deckschicht zurückzuführen, die in (40) als Typ II bezeichnet wurde und die unter der Deckschicht Typ I direkt auf der Elektrodenoberfläche entsteht (Bild: 70 b).

Sowohl mit Zunahme der anodischen Polarisationsdauer als auch mit steigendem Potential wird die Farbe wegen des Wachstums der Deckschicht Typ II dunkler und der Bedeckungsgrad nimmt zu.

Mittels Röntgen- und Elektronenbeugung wurde festgestellt (40), daß die gebildeten Deckschichten Typ I wie Typ II

aus Zinkoxid bestehen. Die dunkle Farbe der Deckschichten ist - wie Huber feststellte (44, 46, 48) - auf einen Überschuß an Zink im Zinkoxid zurückzuführen. Aus Bild (70 a) geht hervor, daß im aktiven Potentialbereich die Deckschicht II sich unter der porösen Deckschicht I bilden kann.

Bei positiveren Potentialen, z.B. im Bereich der kathodischen Schleife (ca. - 0.9 Volt), findet eine Auflösung der Schichten statt. Beobachtet man die Oberfläche dann im REM, so erkennt man deutlich spinnwebenartige Strukturen (Bild: 70 c). Diese sogenannten "Spinnweben" bilden sich durch Anlagerung des Reaktionspartners, der die dunkle Farbe auf der Schicht verursacht (40). Mit positiver werdendem Potential beginnt nun die Deckschicht II dichter zu werden, bis sie ab ungefähr - 0.52 Volt einen geschlossenen, aber noch porösen Film bildet. Die dabei entstandenen REM-Bilder (71: d, e, f) bestätigen die schematische Darstellung von Bild (33). Die Poren wachsen mit weiter steigendem Potential zu, so daß ab + 0.5 Volt eine dichte, geschlossene Schicht vorliegt (Bilder: 70 g - j).

Während der anodischen Polarisation wurden die Strom-Zeit-Kurven der modifizierten Elektrode mit der geometrischen Oberfläche von ca. 0.28 cm^2 registriert. Bei Potentialen, die im aktiven Bereich der Strom-Spannungskurve liegen, z.B. bei - 1.03 und - 1.0 Volt, haben die gemessenen Kurven dieselbe Gestalt, wie die in Bild (16) schematisch dargestellte Kurve, d.h. während der anodischen Polarisation fällt der Strom nach Überschreiten eines Maximums mit der Zeit stark ab. Beim Potential - 0.9 Volt, d.h. im Bereich der kathodischen Schleife, erreicht der Strom kurz nach Umschalten in den anodischen Bereich einen negativen Wert und bleibt negativ bis zum Ende eines Versuchs. Dies ist auf die Reduktion der Oxidschicht und die gleichzeitige

Wasserstoffentwicklung zurückzuführen. Ab einem Potential von -0.8 Volt haben die Strom-Zeit-Kurven den im Bild (28) schematisch dargestellten Verlauf.

Etwas veränderte Verhältnisse ergeben sich bei Erhöhung der Umdrehungszahl auf 20 U/sec durch die starke Zunahme der Ströme. Beispiele für die dann gebildeten Deckschichten zeigen die Bilder (71: a - h), die nach einer Stunde anodischer Polarisierung bei verschiedenen Potentialen bei 25°C aufgenommen wurden. Man kann daraus entnehmen, daß sich im aktiven Bereich bei Erhöhung der Drehzahl eine geschlossene, aber noch poröse Deckschicht ausbildet (Bild: 71 a).

Bild (71: b) zeigt die Struktur der Elektrodenoberfläche nach anodischer Polarisierung bei -0.98 Volt, d.h. beim Passivierungspotential. Aus der Strom-Zeit-Kurve wurde festgestellt, daß der Strom nach 42 min. negativ wurde (Wasserstoffentwicklung). Ein nach 60 min. anodischer Polarisierung aufgenommenes Bild der Elektrodenoberfläche läßt deshalb bereits eine Reduktion der gebildeten Oxidschicht erkennen (Beginn der "Spinnweben"-Bildung). Ab einem Potential von ca. -0.9 Volt werden die Ströme wieder positiv und nehmen mit positiver werdendem Potential zu. Die Bilder (71: c - e) zeigen die Struktur der Oxidschicht im Passivbereich. Daraus geht hervor, daß mit Erhöhung der Drehzahl die Umwandlung vom Oxid Typ I in das Oxid Typ II schneller vor sich geht und auch die Porosität zunimmt. Die Struktur der Deckschichten im Potentialbereich, der gerade vor dem Bereich der O_2 -Entwicklung liegt, zeigen die Bilder (71: f - h). Ab $+0.5$ Volt liegt eine dichte, geschlossene Schicht vor.

5.2. Einfluß der Temperatur auf die Struktur der Deckschicht.

Der Einfluß der Temperatur auf die Bildung der Deckschicht wurde ebenfalls untersucht. Die Bilder (72: a - e) zeigen die Struktur der Elektrodenoberfläche nach einer Stunde anodischer Polarisation bei 50 °C wieder für verschiedene Potentiale. Die Drehzahl der Elektrode betrug 20 U/s.

Die Aufnahmen zeigen, daß die Erhöhung der Temperatur die Passivität beschleunigt und die Porösität der Deckschicht verringert. Dies ist aus dem Vergleich zwischen den Bildern (71: b) und (72: a) zu sehen.

Die Strom-Zeit-Kurven zeigen im Passivbereich eine deutliche Erhöhung der Ströme mit Erhöhung der Temperatur, was auf die Überlagerung der O₂-Entwicklung zurückzuführen ist.

5.3 Wachstum der Deckschicht.

Das Wachstum der Deckschicht im aktiven Bereich wurde wie folgt untersucht:

Die Elektrode wurde potentiostatisch vom Potential des kathodischen Schutzes sprunghaft auf den geforderten anodischen Wert geändert. Für verschiedene Polarisationszeiten wurde dann die Struktur der gebildeten Deckschicht mit dem REM untersucht.

Die Bilder (73: a - c) und (74: a - c) zeigen die Strukturen der Elektrodenoberfläche beim Potential - 1.08 Volt für verschieden lange Polarisationszeiten. Die Drehzahl betrug 2 U/s bzw. 20 U/s, die Temperatur war 50 C°. Man sieht aus den Bildern deutlich, daß sowohl die Zunahme der Polarisationsdauer als auch die Zunahme der Drehzahl zu steigendem Bedeckungsgrad führen, d.h. die Poren enger werden.

Aus den Bildern (75: a - d), welche die Strukturen der Oberfläche nach verschiedenen Zeiten anodischer Polari-

sation bei - 1.0 Volt und 50 °C zeigen, ist zu erkennen, daß die Deckschicht mit positiver werdendem Potential geschlossener, aber immer noch porös, vorliegt.

5.4. Einfluß der Potentialänderungsgeschwindigkeit auf die Struktur der Deckschicht.

Die Bilder (76: a - c) zeigen die Strukturen der Deckschichten nach Durchlaufen der Stromspannungskurve der Elektrode. Die Kurve wurde von einem Potential, das negativer als das Ruhepotential liegt (- 1.44 Volt), bis zu einem Potential von - 0.3 Volt (im Passivbereich) durchfahren. Die Messungen wurden in 0.1 n NaOH-Lösung bei 25 °C durchgeführt. Die Drehzahl der Elektrode betrug 2 U/s. Die Bilder zeigen, daß die Passivschicht um so geschlossener und dichter wird, je schneller die Stromspannungskurve durchlaufen wird.

Mit rücklaufendem Potential setzt zwischen - 0.9 und - 1.0 Volt ein starker Anstieg des Polarisationsstromes ein, der anzeigt, daß sich die Elektrode aktiviert. Die Bilder (77: a, b) zeigen die Struktur der Elektrodenoberfläche bei rücklaufendem Potential bis - 1.02 Volt. Sie weisen die Existenz einer noch vorhandenen Zinkoxidschicht auf. Es ist auch zu bemerken, daß die Erhöhung der Potentialänderungsgeschwindigkeit zur dichten Deckschicht führt, und zwar wird die Deckschicht umso dichter, je größer die Änderungsgeschwindigkeit ist.

6. Diskussion

Bisher war eine Reihe von Fragen aufgetaucht, die mit den bisher bekannten Modellen über die anodische Passivierung des Zinks nicht erklärt werden konnten. Sie seien hier

noch einmal zusammengestellt:

1. Das Passivierungspotential des Zinks in der angegebenen Lösung liegt bei - 0.97 Volt.
2. Die Stromdichte der Zinkauflösung vor und nach der Passivierung ist rührabhängig.
3. Die Passivierung und Aktivierung des Zinks ist reversibel.

Zur Klärung dieser Fragen hat Kaesche ein entsprechendes Modell entworfen, das zur Übersicht hier noch einmal kurz umrissen werden soll:

1. Beim Ruhepotential, das dem Gleichgewichtspotential einer $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ - bzw. Zn/ZnO -Elektrode entspricht, liegt eine kleine Bedeckung der Oberfläche mit $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - bzw. ZnO vor.
2. Während der anodischen Polarisation bildet sich im Aktivbereich auf der Elektrodenoberfläche eine vermutlich poröse, nicht haftende Primärschicht. In den Poren und in den Zwischenräumen zwischen Primärschicht und Zinkoberfläche liegt ein Elektrolyt vor, der einer gesättigten, reinen Zinkhydroxidlösung nahek kommt.
3. Unter der Primärschicht wird Zinkoxid erst neu gebildet, wenn das Gleichgewichtspotential des Zinks für die gesättigte reine $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Lösung überschritten wird. Der pH-Wert für die in den Poren anwesende $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Lösung berechnet sich zu ungefähr 8,9. Daraus berechnet sich das Passivierungspotential zu $(- 0.94 \pm 0.02)$ Volt. So wird erklärt, weshalb das Passivierungspotential wesentlicher positiver liegt als das Ruhepotential, wiewohl bei beiden die Elektrode im Gleichgewicht mit festem Zinkhydroxid bzw. Zinkoxid steht.

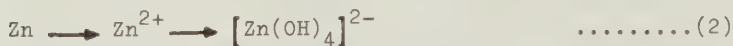
4. Es wird auch vermutet, daß die Diffusionshemmung mit der Porosität der Primärschicht eine wesentliche Rolle spielt. Im aktiven Potentialbereich ergibt sich ein Reaktionsmechanismus der folgenden Art:

Auf dem Zink liegt in diesem Zustand poröses, nicht haftendes Zinkhydroxid vor. In den Poren und Zwischenräumen besteht der Elektrolyt im wesentlichen aus reiner, gesättigter Zinkhydroxidlösung. Zink löst sich in diesem Zustand auf zwei parallelen Reaktionswegen auf:

- a) Einmal fällt festes Zn(OH)_2 aus, das sich in einer langsamen Phasengrenzreaktion ablöst, so daß im ganzen die Reaktionsfolge

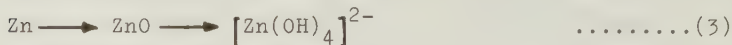


- b) Zum anderen reagiert Zn^{2+} durch die Poren direkt mit OH^- -Ionen zu gelösten Zinkat-Anionen gemäß der Reaktionsfolge



Die Diffusion von OH^- -Ionen durch die Flüssigkeitsgrenschicht bestimmt die Geschwindigkeit dieser Reaktion, die daher für die starke Rührabhängigkeit der Zinkauflösung im Primärschichtbereich verantwortlich ist.

5. Beim Passivierungspotential tritt am Porengrund der Primärschicht eine dichte Oxidschicht auf, welche die Reaktion (2) blockiert. Es bleibt aber im Passivzustand eine Parallelreaktion zu der Reaktion (1) übrig und diese ist rührabhängig. Daraus folgt, daß eine Reaktion



existiert, deren Geschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Diffusion der OH^- -Ionen abhängt.

6. Die beobachtete Verringerung der Stromdichte der Zinkauflösung beim Übergang vom Aktiv- zum Passivzustand dürfte dann ein Poreneffekt sein und im einzelnen dadurch bewirkt werden, daß die Poren im Primärfilm nach Passivierung kleiner werden. Die nun engeren Poren weisen nach wie vor gegenüber der Hauptlösung einen verminderten pH-Wert auf, d.h. das passivierende Oxid steht nach wie vor in Berührung mit einer reinen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Lösung. Dies erklärt aber zwanglos die Reversibilität von der Passivierung und der Aktivierung.

Dieses Modell weist nicht die im allgemeinen für die Passivität der Metalle typischen Kennzeichen auf, sondern ist dem besonderen Charakter der Reaktion des Zinks angepaßt.

Wie bereits erwähnt, spielt im gesamten Aktiv- und Passivbereich die Diffusion gelöster Substanzen durch die hydrodynamische Flüssigkeitsgrenzschicht an der Elektrodenoberfläche eine wesentliche Rolle. Die durchgeführten Experimente haben die Richtigkeit des Modells von Kaesche für den Aktivbereich zufriedenstellend bestätigt. Im Passivbereich allerdings muß das Modell (vergleiche 5. auf S.: 54) folgendermaßen modifiziert werden:

Aus den Kurven $I = I(\sqrt{\omega})$ im Passivbereich geht eindeutig hervor, daß bei nicht rotierenden Elektroden, d.h. bei $\sqrt{\omega} = 0$, noch ein Passivstrom $I \neq 0$ vorhanden ist. Dieser müßte aber bei vollkommen dichter Deckschicht verschwinden. Als Erklärung für diesen, wenn auch sehr kleinen Passivstrom bleibt nur die Möglichkeit, eine Deckschicht mit Poren anzunehmen. Diese Poren sind im Passivbereich wesentlich kleiner als im Aktivbereich, was auch durch die REM-Aufnahmen bestätigt wurde.

Die diffusionsbestimmende Reaktion ist nicht die von Kaesche angenommene Reaktion (3)



sondern die von ihm als gehemmt angenommene Reaktion (2)



Die REM-Untersuchungen bestätigen die Vorstellung von Kaesche über die Duplex-Struktur der Passivschicht ebenso wie das Modell von Powers über die Neubildung einer Schicht nach Abblättern der vorhandenen Oxidschichten.

7. Zusammenfassung.

Die Passivierung des Zinks in verdünnter NaOH-Lösung wurde mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode untersucht. Beim Rühren des Elektrolyten steigt die Stromdichte im gesamten Potentialbereich stark an. Mithin spielt im gesamten Aktiv- und Passivbereich die Diffusion gelöster Substanzen durch die hydrodynamische Flüssigkeitsgrenzschicht an der Elektrodenoberfläche eine wesentliche Rolle. Die Abhängigkeit des Stroms von der Drehzahl der Elektrode zeigt sich in einer Gerade von der allgemeinen Form

$$I = a + b \sqrt{\omega}$$

ω ist die Kreisfrequenz der Elektrode. Die Größe a ist auf das Vorhandensein einer Deckschicht zurückzuführen. Die Steigung der Geraden b wird durch mehrere Faktoren bewirkt. Die Vorsättigung der Lösung mit Zinkoxid führt zur Abnahme des gemessenen Stromes der Zinkauflösung.

Ein entsprechendes Modell wird entworfen, um die folgenden Fragen zu klären:

1. Das Passivierungspotential des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung liegt bei - 0.97 Volt.

2. Der Strom der Zinkauflösung vor und nach der Passivierung ist rührabhängig.
3. Die Passivierung und Aktivierung des Zinks ist reversibel.

Das Modell enthält Annahmen, die im Rahmen der üblichen Vorstellungen über die Passivität ungewöhnlich sind. Es ist daher dem besonderen Charakter der Reaktion des Zinks angepaßt. Die REM-Untersuchungen bestätigen die Vorstellung dieses Modells über die Duplex-Struktur der auf Zink gebildeten Deckschicht.

A n h a n g

I. Das Nernstsche Modell der Diffusionsgrenzschicht.

Die in einer bewegten Elektrolytlösung auftretenden Diffusionsprobleme können in guter Näherung durch das Nernstsche Diffusionsgrenzschicht-Modell gedeutet werden. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß an der Elektrodenoberfläche eine vollkommen ruhende Flüssigkeits- bzw. Diffusions-schicht der ortsunabhängigen Dicke δ_{Nernst} adhäriert, in der die Konzentration C der reagierenden Teilchen vom Wert C^0 im Inneren der Lösung in den Wert C^* an der Elektrodenoberfläche linear übergeht.

Theoretisch kann aber keine scharfe Grenze zwischen einer bewegungslosen Diffusionsschicht und der bewegten Elektrolytlösung erwartet werden, da wegen der endlichen Viskosität immer ein endlicher Gradient der Strömungsgeschwindigkeit auftreten muß.

Daß das Nernstsche Modell den wahren Konzentrationsverlauf in der Grenzschicht stark vereinfacht, liegt auf der Hand, da ein unstetiger Konzentrationsverlauf angenommen wird, so daß für alle Abstände von der Elektrodenoberfläche, die kleiner sind als δ_{Nernst} , die in die Richtung der Flächennormalen fallenden Komponente $\frac{\partial C}{\partial n}$ konstant und von null verschieden, für alle größeren Abstände jedoch Null sein soll. In Wirklichkeit muß die Konzentration C mit wachsendem Abstand von der Elektrodenoberfläche stetig in C^0 übergehen. Da der Übergang zwischen dem Stofftransport im Inneren der Diffusionsschicht (durch Diffusion) und in der gerührten Elektrolytlösung (durch Konvektion) fließend ist, liegt in den äußeren Teilen der Diffusionsschicht eine Vermischung beider Transportarten vor.

In der Praxis sind für die Größe $\frac{D}{\delta_{\text{Nernst}}}$, wobei D der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Teilchen ist,

empirische Werte einzusetzen. Dieses Verfahren läuft auf die Einführung eines Stoffübergangskoeffizienten β (Dimension: cm/sec) hinaus, der definiert ist durch

$$= \frac{D}{\delta_{\text{Nernst}}}$$

Für sehr schnell bewegte Elektrolytlösungen wird die Größe β nicht aus Werten für D und δ_{Nernst} berechnet, sondern als eine dimensionsbehaftete Kenngröße betrachtet, die als solche experimentell bestimmt oder aus der Hydrodynamik des Systems abgeschätzt wird.

II. Theoretische Grundlagen der rotierenden Scheibenelektrode:

Für Laboratoriumsuntersuchungen über den laminaren Stofftransport in einer Flüssigkeit ist die zentrisch rotierende Scheibe ein besonders geeignetes System.

Während der Rotation wird die Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Oberfläche der rotierenden Scheibe durch die innere Reibung mitgerissen und dabei durch die Zentrifugalkraft radial von der Scheibe weg nach außen geschleudert. Hierbei strömt ständig in der Rotationsachse Flüssigkeit nach, die dann in radialer Richtung an der Scheibe vorbeifließt. Dabei dringt die Konzentrationsänderung infolge des elektrochemischen Umsatzes, vom Rotationsmittelpunkt beginnend, auf Grund des Diffusionsvorganges immer tiefer in die Flüssigkeit mit wachsendem Achsenabstand ein.

Wegen der Inkompressibilität der Flüssigkeit muß sich bei radialem Abströmen von der Rotationsachse aus ein Flüssigkeitsvolumenelement in tangentialer Richtung ausdehnen, dafür aber in Normalrichtung zur Oberfläche zusammenziehen. Diese Bewegung der Flüssigkeit senkrecht zur Oberfläche kompensiert an jeder Stelle der Oberfläche die Ausbreitung des Diffusionsvorganges in die Flüssigkeit hinein, so daß

sich eine stationäre Konzentrationsverteilung ausbildet, die vor jeder Stelle der Oberfläche die gleiche ist.

Nach der Ähnlichkeitstheorie des Wärme- und des analogen Stoffübergangs (55) ist der stationäre Stoffübergangskoeffizient β (cm/sec) in der durch äußere Kräfte erzwungenen Strömung proportional dem Quotienten $\frac{D}{r}$ aus Diffusionskoeffizient und dem Scheibenradius r , sowie proportional einer Funktion mit den dimensionslosen Kenngrößen

$$\frac{\omega r^2}{D} \quad \text{und} \quad \frac{\omega r^2}{\nu},$$

wo ω die Umdrehungsgeschwindigkeit und ν die kinematische Zähigkeit bezeichnet.

$\frac{\omega r^2}{D}$ ist die Péclet'sche Zahl Pé des Stoffübergangs:

$$Pé = \frac{\omega r^2}{D} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$\frac{\omega r^2}{\nu}$ ist die Reynoldssche Zahl Re:

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} \quad \dots\dots\dots(2)$$

Daher gilt für allgemein:

$$\beta = \frac{D}{r} \cdot f(Pé, Re) \quad \dots\dots\dots(3)$$

Faßt man schließlich β , D und r zur Nusselt'schen Zahl Nu' des Stoffübergangs zusammen, definiert durch

$$Nu' = \frac{\beta r}{D} \quad \dots\dots\dots(4)$$

so geht Gl.(3) über in

$$Nu' = f(Re, Pé) \quad \dots\dots\dots(5)$$

Allgemein gilt für die rotierende Scheibenelektrode:

$$\text{Nu}' = 0.62 \sqrt[3]{\text{Pe}} \cdot \sqrt{\text{Re}} \quad \text{.....(6)}$$

Die Größe der Reynoldszahl $\frac{\omega r^2}{\nu}$ ist ein Kriterium dafür, ob laminare oder turbulente Strömung herrscht. Oberhalb einer gewissen Reynoldszahl ($\text{Re}_{\text{krit}} \leq 2 \cdot 10^4$) setzt in der Grenzschicht Turbulenz ein, unterhalb Re_{krit} bleibt die Strömung laminar.

Die rotierende Scheibe zeichnet sich dadurch aus, daß die hydrodynamische Strömungsgrenzschicht und damit die Nernstsche Schicht δ_{Nernst} über die ganze Scheibe die gleiche Dicke hat; wenn $\delta \ll r$ ist.

Solange die Strömung vor der rotierenden Scheibe laminar ist, gilt für die Diffusionsschichtdicke δ_{Nernst} die Beziehung

$$\delta_{\text{Nernst}} = a \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad \text{.....(6)}$$

wobei a eine Konstante ist.

Die Strömungs- und Diffusionstheorie (56, 57) liefert für den Fall der laminaren Strömung für die Diffusionsgrenzstromdichte:

$$I_{\text{Grenz.}}^{\text{diff.}} = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{C^0}{\delta_{\text{Nernst}}} \quad \text{.....(7)}$$

$$= n \cdot F \cdot D \cdot \frac{C^0}{a \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2}}$$

$$I_{\text{Grenz.}}^{\text{diff.}} \sim C^0 \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \quad \text{.....(8)}$$

wobei C^0 = die Konzentration des reduzierbaren Stoffes im Inneren der Lösung.

η = die kinematische Viskosität der Lösung.

F = die Faradaysche Konstante

n = die Zahl der beim Formelumsatz der Durchtrittsreaktion ausgetauschten Ladungen bzw. die Durchtrittsreaktionswertigkeit.

Die Konstante a wurde von Levic (58) zu $a = 1.61$ bestimmt. Wie eine nähere Betrachtung jedoch zeigt (59), gilt:

$$a = 1.61 + 0.57 \left(\frac{D}{\eta}\right)^{0.36}$$

Durch Erhöhung der Drehzahl kann man die Diffusion stark beschleunigen, und dadurch Hemmungen, die durch elektrochemische Elektrodenprozesse verursacht werden, abbauen.

Die Herleitung der Gleichungen (7) und (8) erfolgt unter der Annahme eines Diffusionsgrenzstromes. Diese Annahme ist bei der anodischen Auflösung des Zinks nicht erfüllt. Dadurch können eventuelle Abweichungen verursacht werden. Weiterhin werden zur mathematischen Formulierung der Diffusions- und Strömungsvorgänge eine laminare Strömung vorausgesetzt. An der rotierenden Scheibenelektrode kann diese Laminarität durch folgende Faktoren gestört werden:

- a) Unwucht der rotierenden Elektrode.
- b) Bildung rauher und poröser Deckschichten auf der Elektrodenoberfläche.
- c) Störung der Strömung durch eine stationäre Haber-Luggin-Kapillare.
- d) Wachsende Elektrodengeschwindigkeit.

Während (a) durch eine genaue Justierung der Elektrode vermieden werden konnte, wurde durch (b), (c) und (d) sicherlich eine gewisse Turbulenz der Strömung verursacht.

III. Eichung der Meßanordnung:

Eine Pt-Elektrode in der Form einer Scheibe mit der geometrischen Oberfläche von ca. 1 cm^2 wurde als Meßelektrode benutzt. Eine solche Messung wurde auch von D. Jahn und W. Vielstich (59) durchgeführt.

Die Lösung, die vor und während der Messung mit hochreinem Stickstoff gespült wird, besteht aus $1 \text{ M KCl} + 10^{-2} \text{ M } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 10^{-2} \text{ M } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Die Bilder (78, 79) zeigen die experimentell ermittelten Kurven, die gut mit der Theorie übereinstimmen. Daraus ergibt sich, daß die Meßanordnung für die geplanten Messungen verwendet werden kann.

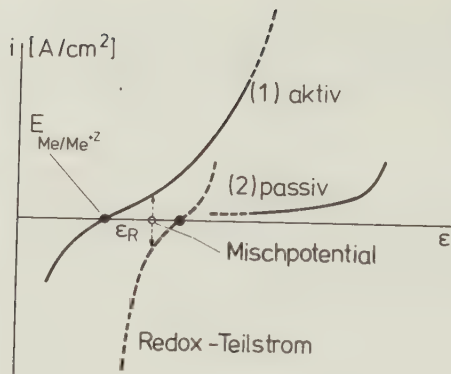


Bild (1): Schematischer Verlauf von Stromspannungs-kurve der Metallauflösung im aktiven (1) und (2) passiven Zustand und die Reduktion und Oxidation von Redoxsystem (gestrichelt).

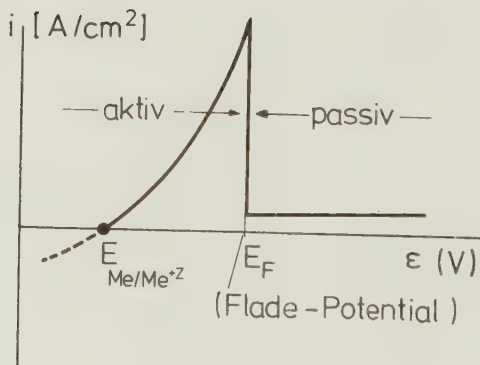


Bild (2): Prinzipieller Stromverlauf bei der anodischen Passivierung eines Metalls.

Reaktionsschema der Passivierung des Zinks.

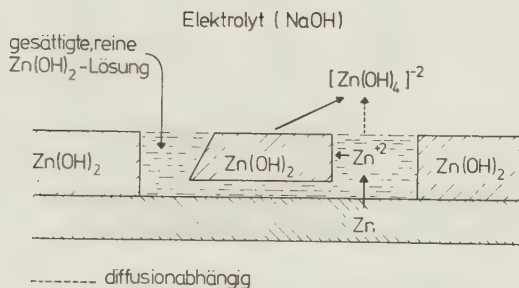


Bild (3:a): Skizzierte Reaktionsmechanismus für den Potentialbereich der Primärfilmbildung.

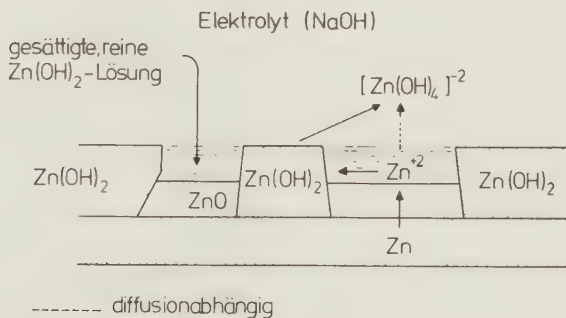


Bild (3:b): Skizzierte Reaktionsmechanismus für den Potentialbereich der Passivfilmbildung.

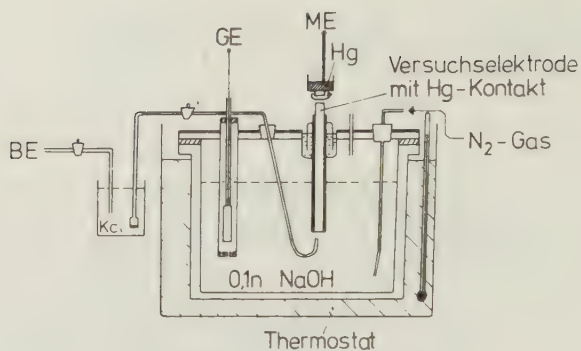


Bild (4): Schematische Darstellung der Meßzelle.

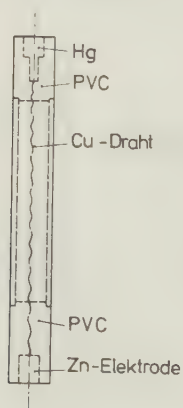


Bild (5): Schematische Darstellung der Meßelektrode.

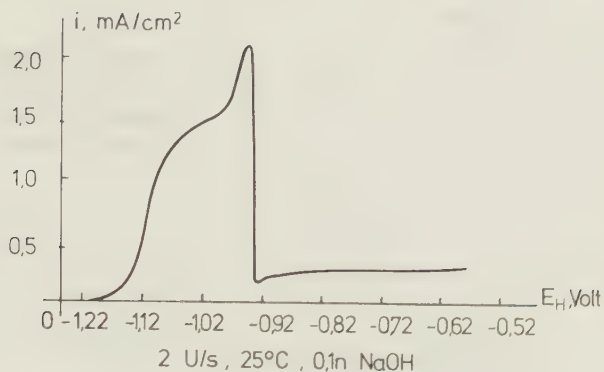


Bild (6): Anodische Stromspannungskurve des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung, gerührt (2U/s), 25 C°. Potentialvorschub (10 mV/min) von links nach rechts, Beginn beim Ruhepotential.

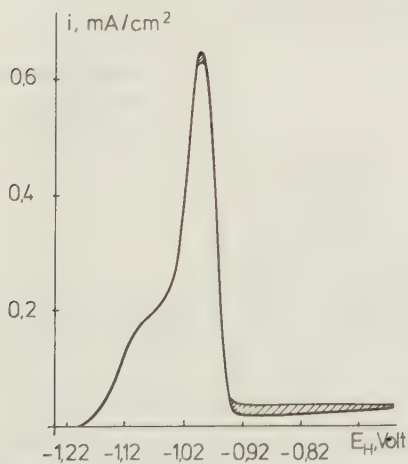


Bild (7): Anodische Stromspannungskurve des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung, unbewegt, 25 C°. Potentialvorschub (10 mV/min) von links nach rechts, Beginn beim Ruhepotential.

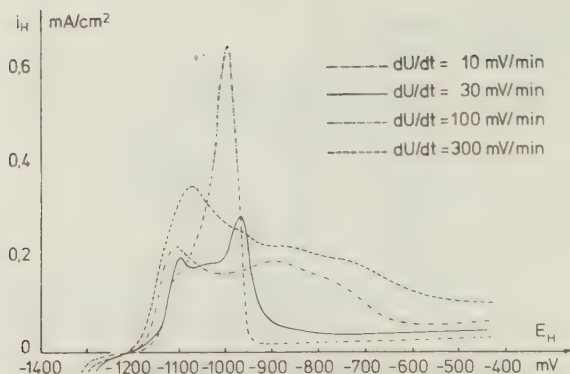


Bild (8): Abhängigkeit der anodischen Stromspannungskurve des Zinks in unbewegter 0.1 n NaOH-Lösung von der Potentialänderungsgeschwindigkeit. Alle Kurven sind von kathodischen Strömen ausgehend gemessen.

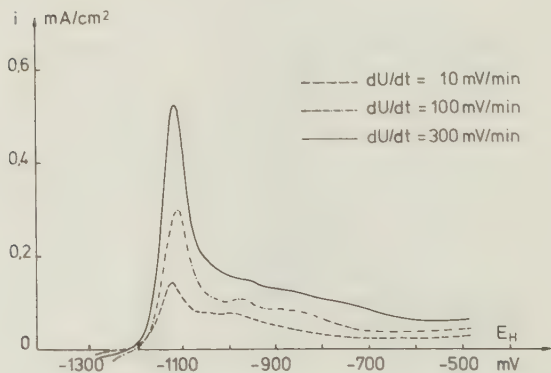


Bild (9): Abhängigkeit der anodischen Stromspannungskurve des Zinks in unbewegter, an ZnO gesättigter, 0.1 n NaOH-Lösung von der Potentialänderungsgeschwindigkeit. Alle Kurven sind von kathodischen Strömen ausgehend gemessen.

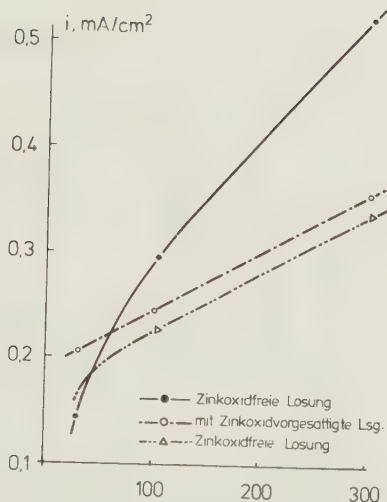


Bild (10): Abhängigkeit der Höhe des ersten anodischen Peaks der Stromspannungskurve des Zinks (bei $-1.12 = 0.02$ Volt) in unbewegter 0.1 n NaOH -Lösung von der Potentialänderungsgeschwindigkeit. Für die Kurven 1 und 2 wurden sie von einem negativeren Potential ausgehend gemessen. Kurve 3 beim Ruhepotential durchgeföhren.

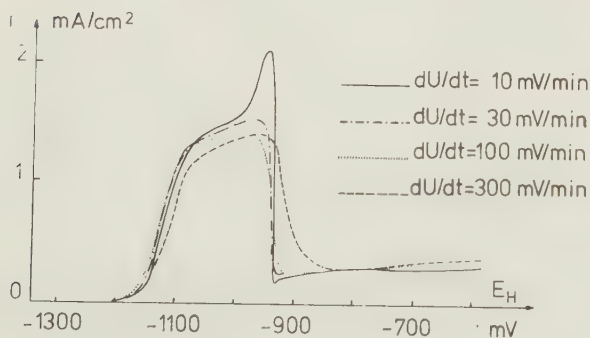


Bild (11): Abhängigkeit der anodischen Stromspannungskurve des Zinks in gerührter 0.1 n NaOH -Lösung (2 U/s), von der Potentialänderungsgeschwindigkeit. Alle Kurven sind vom Ruhepotential ausgehend gemessen.

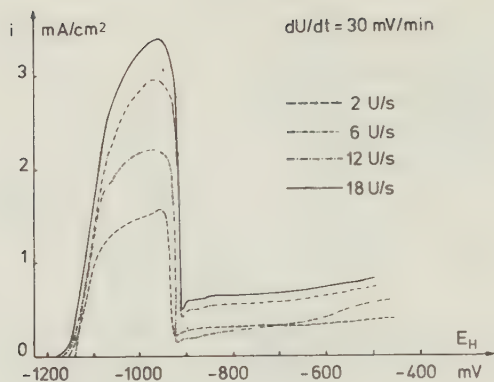


Bild (12): Abhängigkeit der Stromspannungskurve des Zinks in 0.1 n NaOH -Lösung von der Drehzahl der Elektrode. Alle Kurven sind vom Ruhepotential ausgehend gemessen.

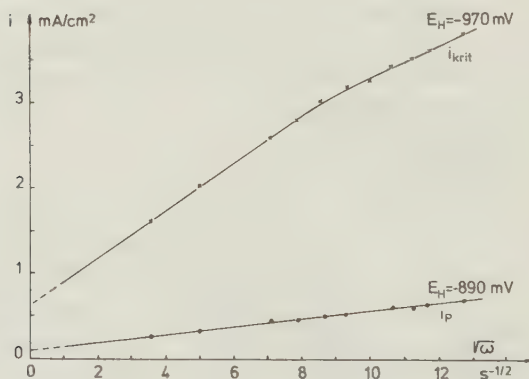


Bild (13): Kritische Stromdichte und Passivstromdichte in Abhängigkeit von $\sqrt{\omega}$. Die Ströme werden direkt aus der Stromspannungskurve des Zinks in gerührter 0.1 n NaOH -Lösung entnommen.

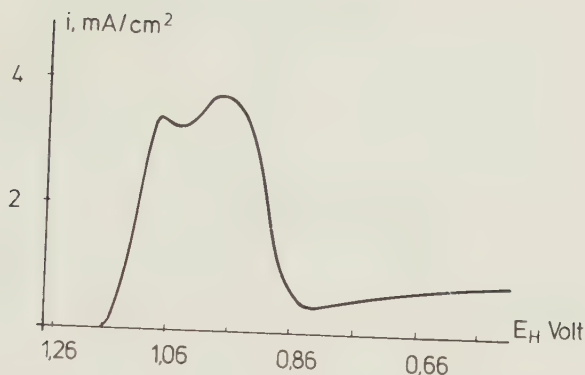


Bild (14): Stromspannungskurve des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung, gerührt (4 U/s), 25 C°. Potentialvorschub (300 mV/min) von links nach rechts, Beginn beim Ruhepotential.

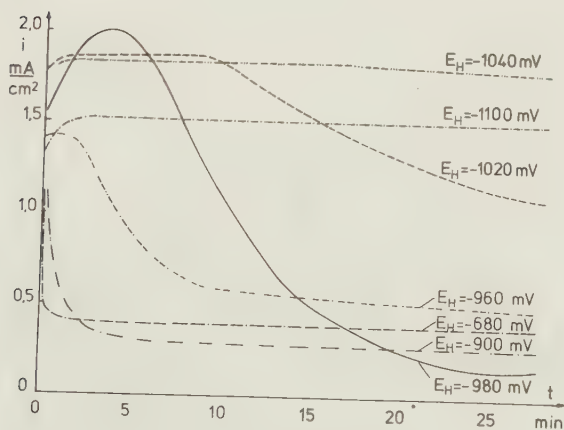


Bild 15:a): Zeitlicher Verlauf der anodischen Polarisationsstromdichte des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung bei potentiostatischer Polarisation mit rotierender Zinkelektrode (4 U/s), 25 C°.

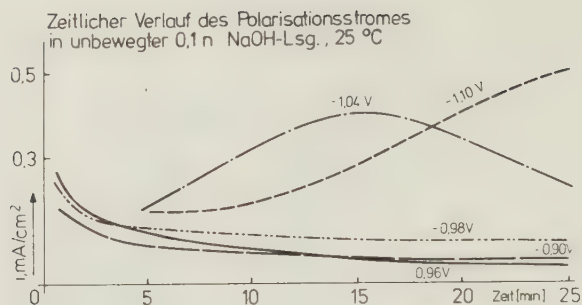


Bild (15:b): Zeitlicher Verlauf der anodischen Polarisationsstromdichte bei potentiostatischer Polarisation des Zinks in unbewegter 0.1 n NaOH-Lösung.

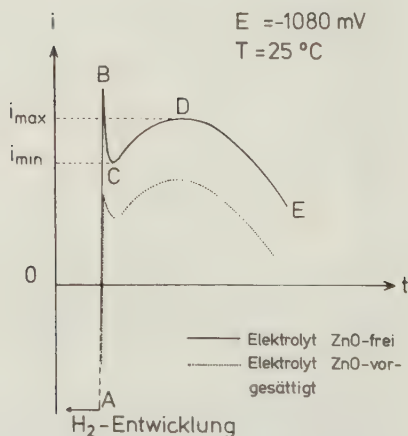


Bild (16): Schematischer Verlauf der Stromdichte-Zeit-Kurve des Zinks in Natronlauge im aktiven Bereich.

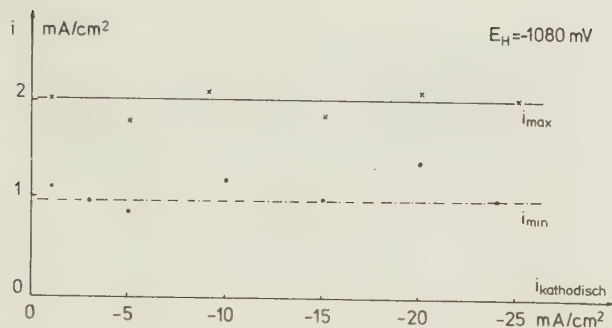


Bild (17): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte der rotierenden Zinkelektrode (8 U/s) von der kathodischen Stromdichte bei potentiostatischer Polarisation des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung bei -1.08 Volt, 25 C⁰.

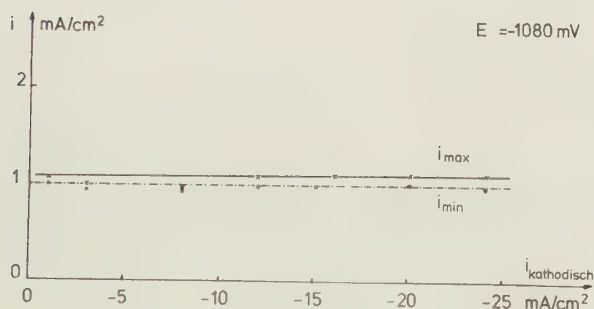


Bild (18): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte der rotierenden Zinkelektrode (8 U/s) von der kathodischen Stromdichte bei potentiostatischer Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung, gesättigt an ZnO, bei -1.08 Volt, 25 C⁰.

$$E_H = -1080 \text{ mV}$$

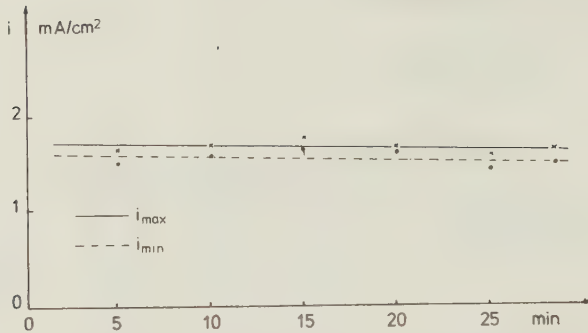


Bild (19): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte der rotierenden Zinkelektrode (8 U/s), bei potentiostatischer Polarisation in ZnO-vorgesättigter 0.1 n NaOH-Lösung bei -1.08 Volt, 25 C°, von der Zeit der kathodischen Polarisation. $I_{-} = -20 \text{ mA/cm}^2$.

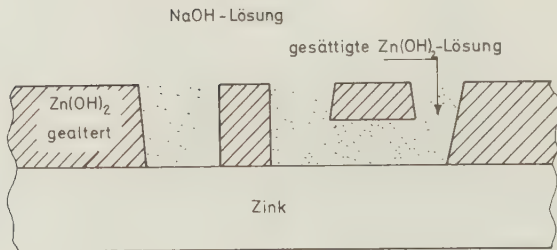


Bild (20): Schematische Darstellung der Elektrodenoberfläche beim Minimum C.

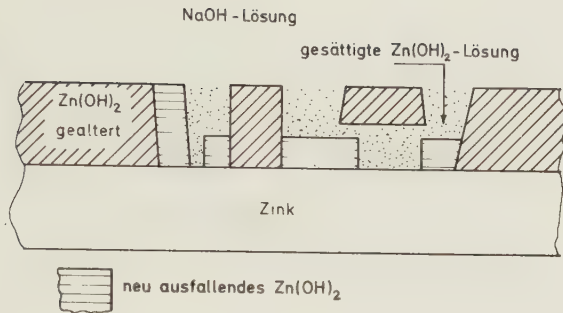


Bild (21): Schematische Darstellung der Elektrodenoberfläche beim Maximum D.

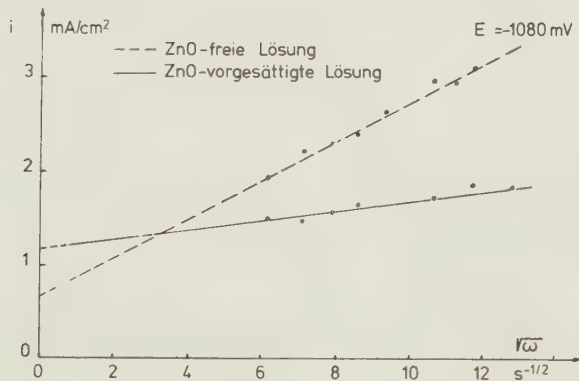


Bild (22): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte $I_{\min}$ von $\sqrt{\omega}$ bei potentiostatischer Polarisation des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung bei -1.08 Volt, 25 °C.

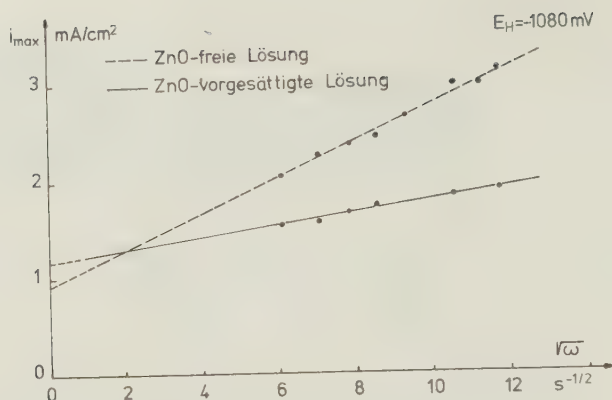


Bild (23): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte $i_{\max}$ von $\sqrt{\omega}$ bei potentiostatischer Polarisation des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung bei -1.08 Volt, 25 C°.

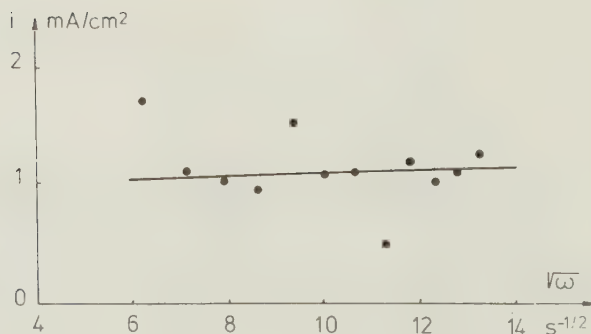


Bild (24): Abhängigkeit des Stroms beim ersten Maximum B gerade nach Umschalten des Potentiostaten auf -1.08 Volt von $\sqrt{\omega}$. Die Messung ist in ZnO-freier 0.1 n NaOH-Lösung, 25 C°.

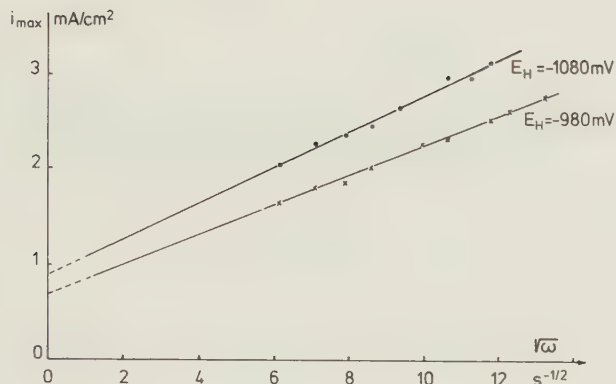


Bild (25): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte $I_{\max}$ bei -1.08 und -0.98 Volt von $\sqrt{w}$ bei potentiostatischer Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung, 25 C°.

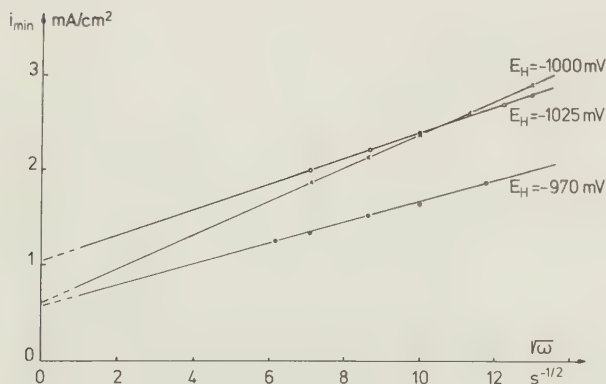


Bild (26): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte $I_{\min}$ von $\sqrt{w}$ bei potentiostatischer Polarisation des Zinks in mit ZnO-vorgesättigter 0.1 n NaOH-Lösung bei 25 C°.

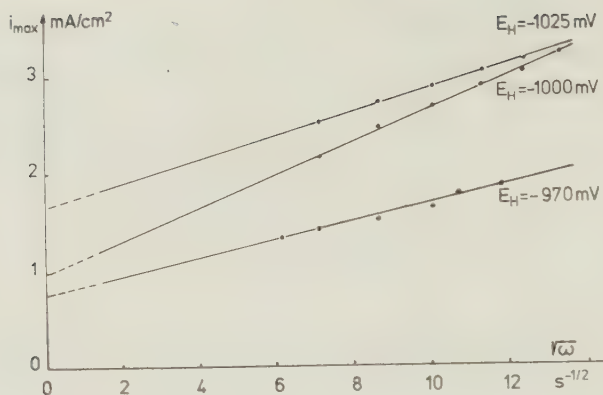


Bild (27): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte $i_{\max}$ von $\sqrt{t}$ bei potentiostatischer Polarisation des Zinks in mit ZnO-vorgesättigter 0.1 n NaOH-Lösung bei 25 C°.

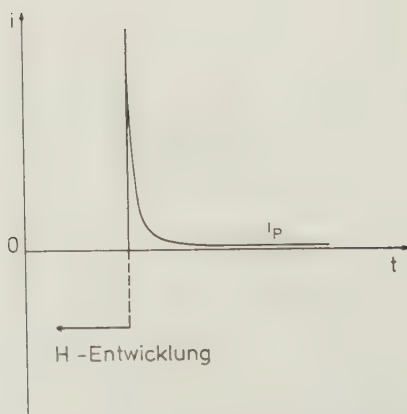


Bild (28): Schematischer Verlauf der Stromdichte-Zeitkurve des Zinks in Natronlauge im passiven Bereich.

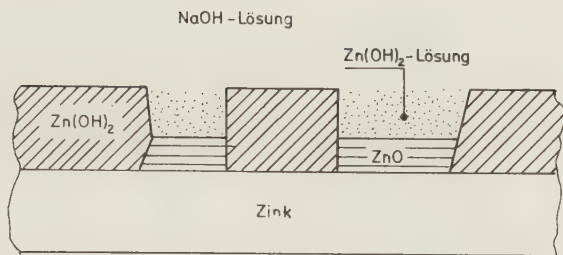


Bild (29): Schematische Darstellung der Elektrodenoberfläche im Passivbereich.

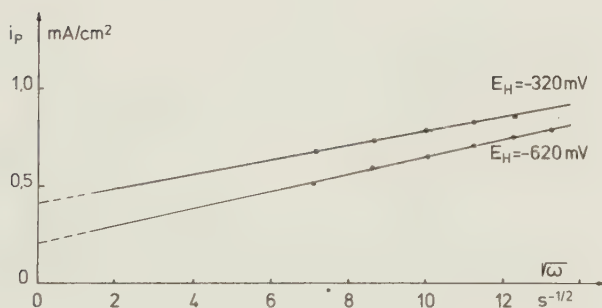


Bild (30): Abhängigkeit der Passivstromdichte des Zinks von $\sqrt{t}$ bei potentiostatischer Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung bei 25 °C.

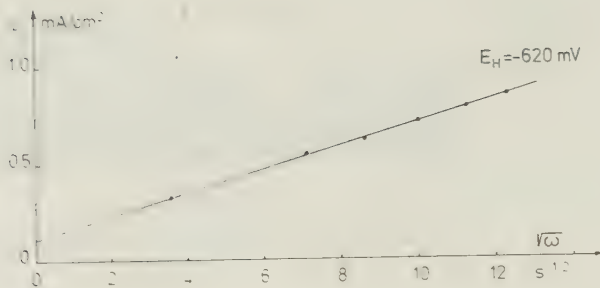


Bild (31): Abhängigkeit der Passivstromdichte des Zinks von $\sqrt{t}$, potentiostatische Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung bei -0.62 Volt, bei 25°C .

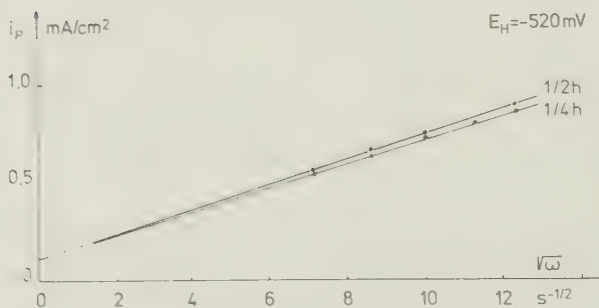


Bild 32: Abhängigkeit der Passivstromdichte des Zinks von $\sqrt{t}$. Potentiostatische Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung bei -0.52 Volt, bei 25°C .

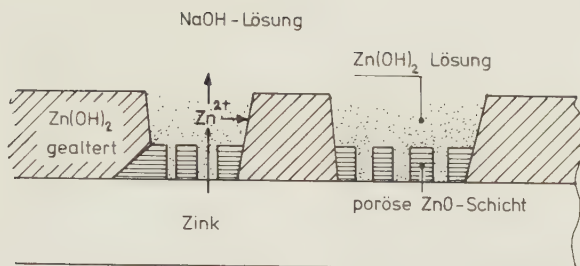


Bild (33): Schematische Darstellung der Elektrodenoberfläche im Passivbereich.

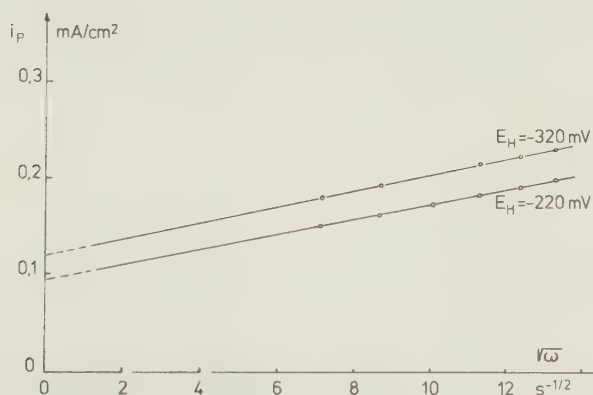


Bild (34): Abhängigkeit der Passivstromdichte des Zinks von $\sqrt{\omega}$. Potentiostatische Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung, mit ZnO vorgesättigt, bei -0.32 und -0.22 Volt, bei 25 °C.

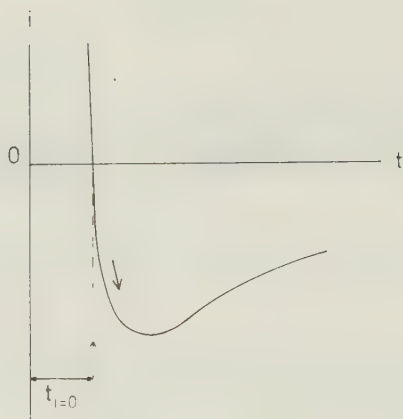


Bild (35): Schematischer Verlauf der Stromdichte-Zeit-Kurve des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung, mit ZnO vorgesättigt, bei -0.9 Volt.

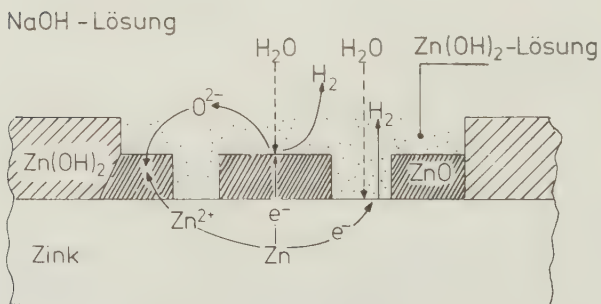


Bild (36): Schematische Darstellung des Oxidschichtwachstums unter H_2 -Abscheidung durch H_2O -Zersetzung bei -0.9 Volt.

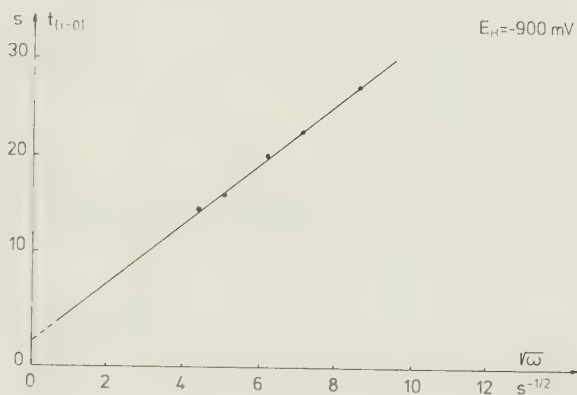


Bild (37): Die Zeit der Erreichung des Ordinatenwertes $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ als Funktion von $\sqrt{\omega}$ bei potentiostatischer Polarisation des Zinks bei -0.9 Volt in mit ZnO -vorgesättigter 0.1 n NaOH -Lösung bei 25 C° .

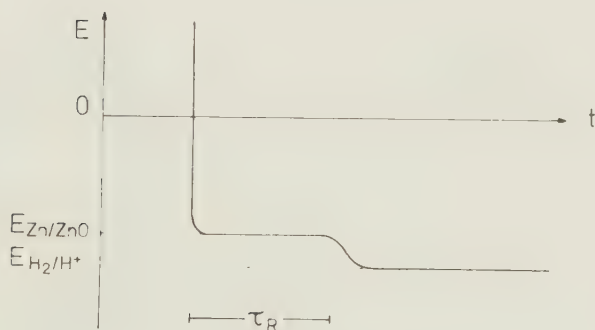


Bild (38): Schematische Darstellung der Entladekurve des Zinks in 0.1 n NaOH -Lösung im aktiven Bereich, d.h. im Potentialbereich von -1.16 Volt bis -0.97 Volt .

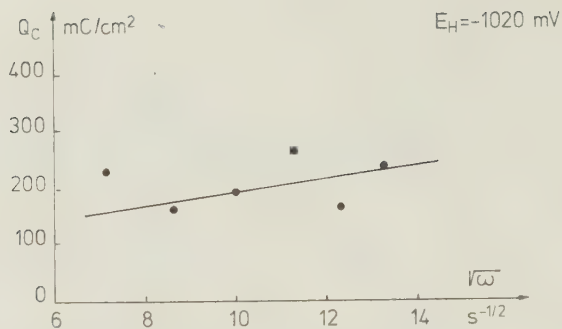


Bild (39): Abhängigkeit der Reduktionsladung Q_C des Zinks von $\sqrt{\omega}$. Anodische Polarisation bei -1.02 Volt in mit ZnO-vorgesättigter 0.1 n NaOH-Lösung bei 25 C°.

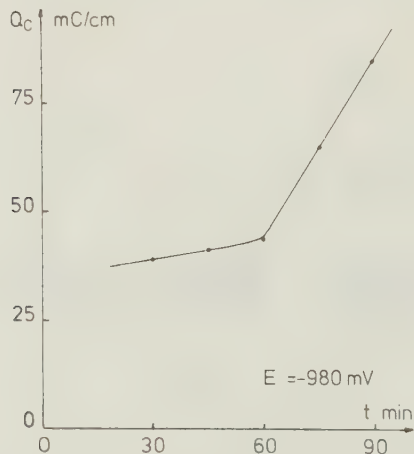


Bild (40): Abhängigkeit der Reduktionsladung Q_C des Zinks von der Zeit der anodischen Polarisation. Potentiostatische Polarisation bei -0.98 Volt in 0.1 n NaOH-Lösung, 20 U/s, bei 25 C°.

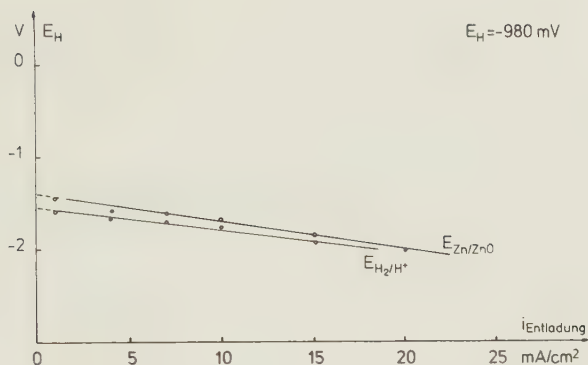


Bild (41): Graphische Auftragung vom Reduktionspotential als Funktion der Entladestromdichte. Anodische Vorpolarisation (15 min) bei -0.98 Volt in 0.1 n NaOH-Lösung, 20 U/s, bei 25 C⁰.

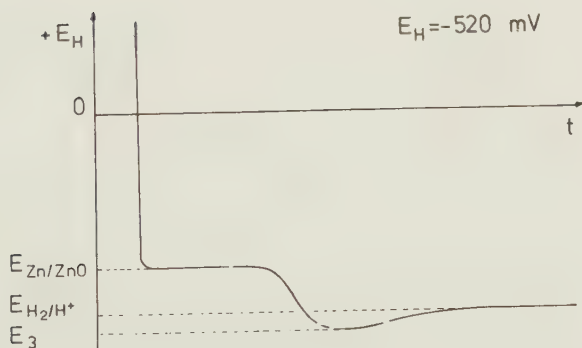


Bild (42): Schematischer Verlauf der Entladekurve bei -0.52 Volt (im Passivbereich).

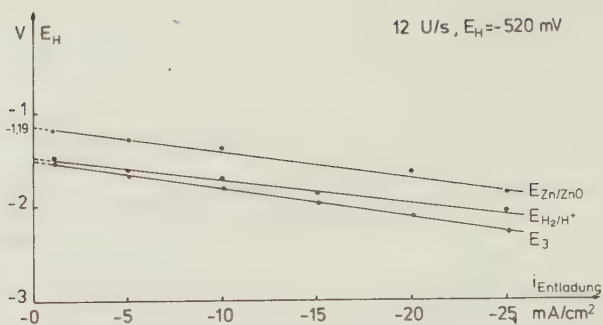


Bild (43): Auftragung vom Reduktionspotential als Funktion der Entladestromdichte. Anodische Vorpolarisation (1h) bei -0.52 Volt in 0.1 n NaOH-Lösung, 12 U/s, bei 25 C°.

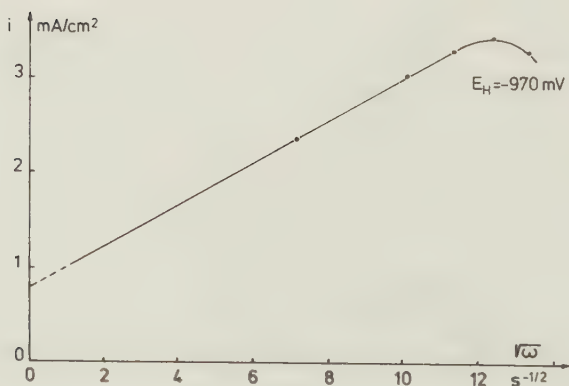


Bild (44): Abhängigkeit der anodischen Stromdichte des Zinks bei -0.97 Volt, gemessen nach 10 min anodischer Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung, bei 25 C°, von $\sqrt{t}$.

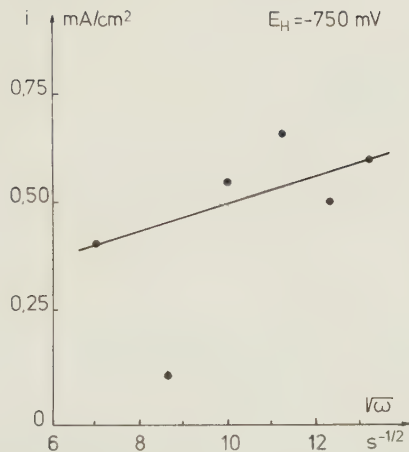


Bild (45): Abhängigkeit der anodischen Stromdichte des Zinks bei -0.75 Volt, gemessen nach 10 min anodischer Polarisation bei 0.97 Volt in 0.1 n NaOH-Lösung, bei 25 C⁰, von $\sqrt{\omega}$.

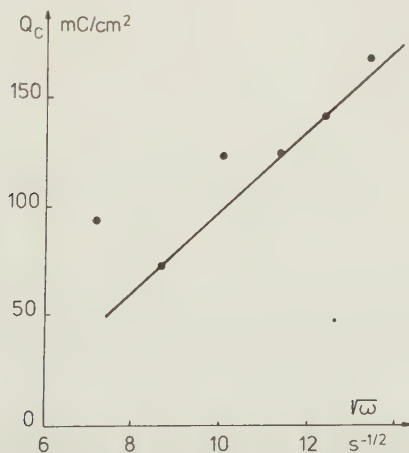


Bild (46): Abhängigkeit der Reduktionsladung Q_C des Zinks von $\sqrt{\omega}$. Anodische Polarisation bei -0.52 Volt (1/2 h) in 0.1 n NaOH-Lösung bei 25 C⁰. Entladestromdichte betrug -1 mA/cm².

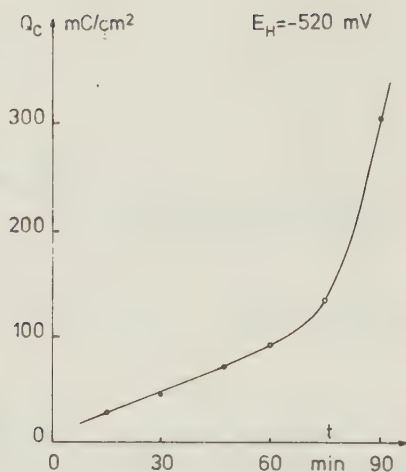


Bild (47): Reduktionsladung Q_C als Funktion der Zeit der anodischen Vorpolarisation bei -0.52 Volt in 0.1 n NaOH -Lösung, 12 U/s , bei 25°C .

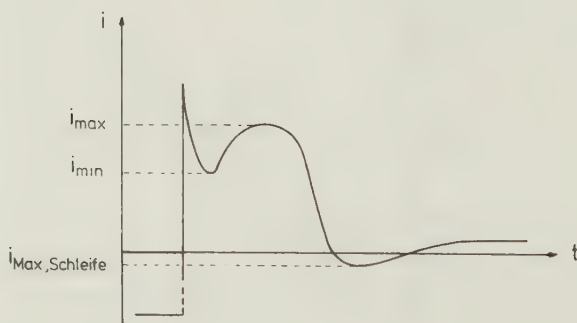


Bild (48): Schematischer Verlauf der Stromdichte-Zeit-Kurve des Zinks in Natronlauge (0.1 n) im aktiven Bereich bei hohen Temperaturen.

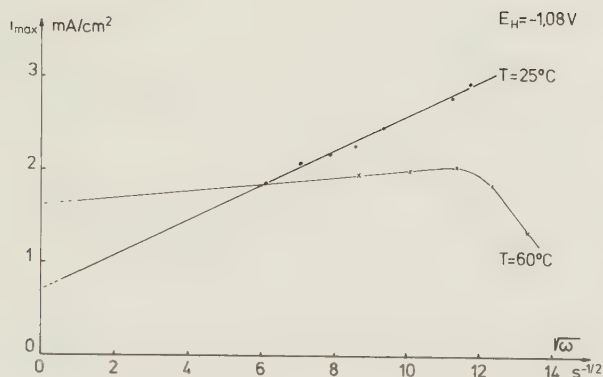


Bild (49): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte des Zinks $I_{\max}$ von $\sqrt{t}$. Anodische Polarisation bei -1.08 Volt bei 25°C und 60°C , in 0.1 n NaOH-Lösung.

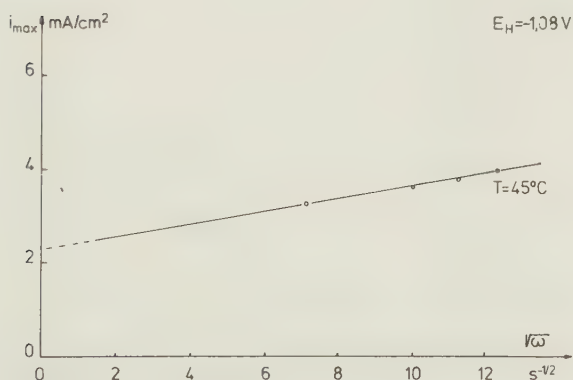


Bild (50): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte des Zinks $I_{\max}$ von $\sqrt{t}$. Anodische Polarisation bei -1.08 Volt in 0.1 n NaOH-Lösung, bei 45°C .

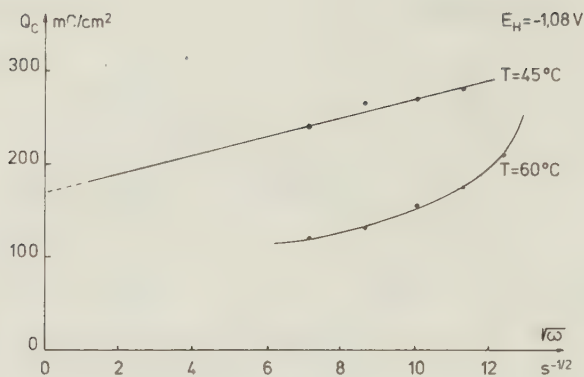


Bild (51): Abhängigkeit der Reduktionsladung Q_c des Zinks von $\sqrt{t}$, bei 45 C° und 60 C°, 1/2 h anodische Vorpolarisation bei -1.08 Volt. Der Entladestrom betrug 1 mA/cm².

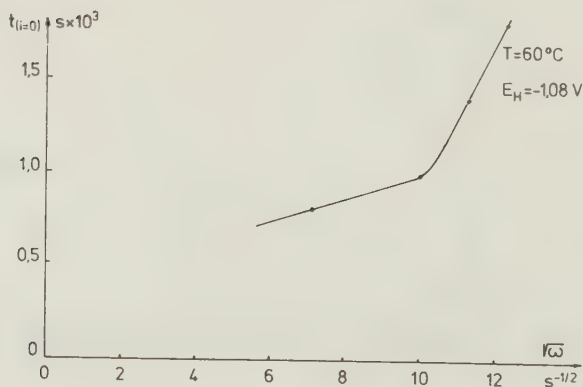


Bild (52): Die Zeit der Erreichung des Ordinatenwertes 0 μA/cm² als Funktion von $\sqrt{t}$ bei potentiostatischer Polarisation des Zinks bei -1.08 Volt in 0.1 n NaOH-Lösung bei 60 C°.

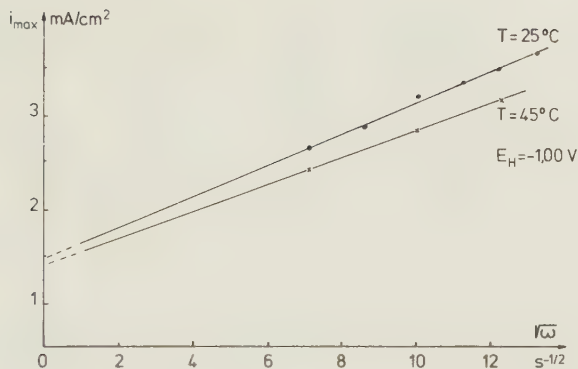


Bild (53): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte des Zinks $I_{\max}$ von $\sqrt{t}$. Anodische Polarisation bei -1.0 Volt bei 25 C° und 45 C° in 0.1 n NaOH-Lösung.

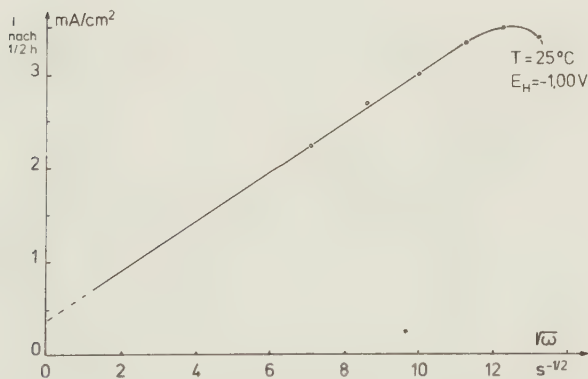


Bild (54): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte des Zinks, gemessen nach 1/2 h anodischer Polarisation bei -1.0 Volt in 0.1 n NaOH-Lösung bei 25 C°, von $\sqrt{t}$.

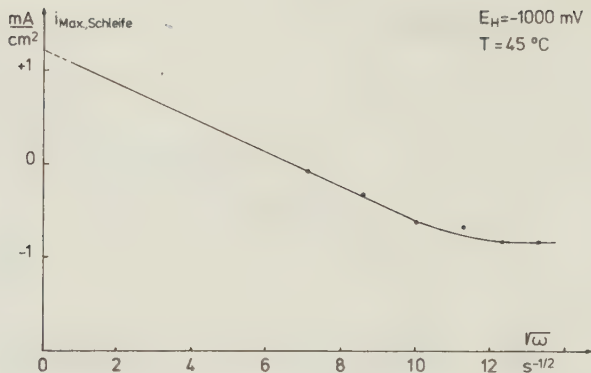


Bild (55): i_{max} der kathodischen Schleife, bei anodischer Polarisation des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung bei -1.0 Volt, bei 45 $^\circ\text{C}$, als Funktion von $\sqrt{\omega}$.

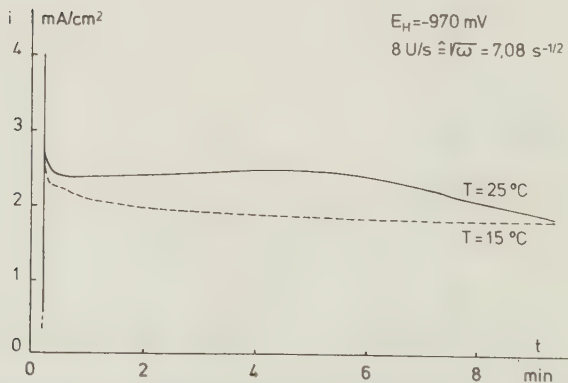


Bild (56): Stromdichte-Zeit-Kurve der rotierenden Zinkelektrode (8 U/s) bei anodischer Polarisation bei -0.97 Volt, bei 15 $^\circ\text{C}$ und 25 $^\circ\text{C}$, in 0.1 n NaOH-Lösung.

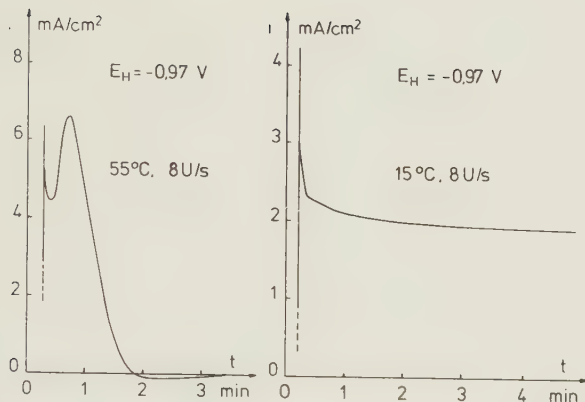


Bild (57): Stromdichte-Zeit-Kurve der rotierenden Zink-elektrode (8 U/s) bei anodischer Polarisation bei 0.97 Volt, 15 C⁰ und 55 C⁰, in 0.1 n NaOH-Lösung.

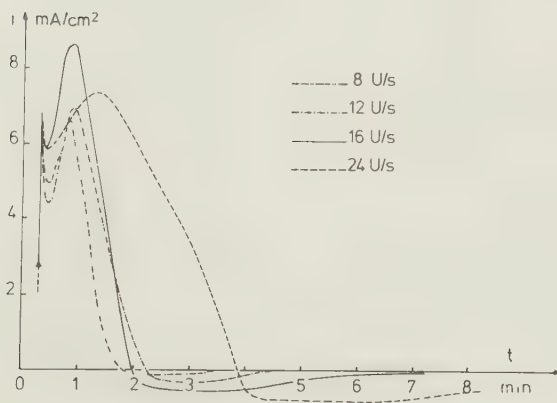


Bild (58): Stromdichte-Zeit-Kurve der rotierenden Zink-elektrode bei anodischer Polarisation bei -0.97 Volt, 55 C⁰, in 0.1 n NaOH-Lösung, bei verschiedenen Drehzahlen der Elektrode.

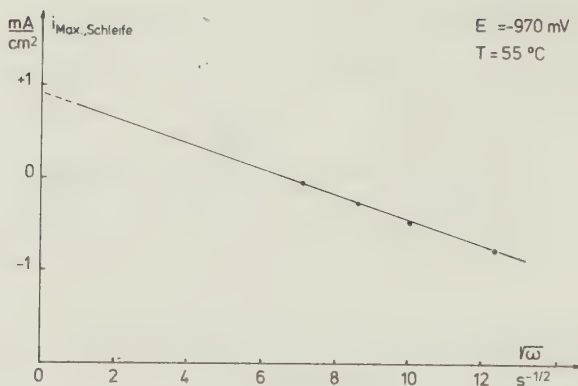


Bild (59): i_{max} der kathodischen Schleife, bei anodischer Polarisation des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung bei -0.97 Volt, bei 55 C°, als Funktion von $\sqrt{\omega}$.

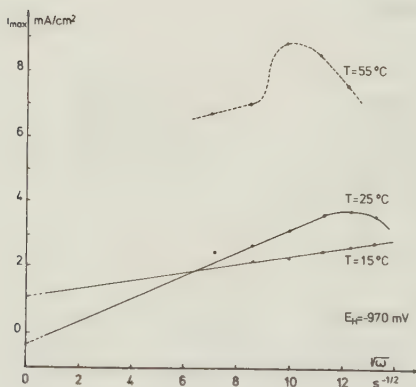


Bild (60): Abhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte des Zinks i_{max} bei anodischer Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung, bei -0.97 Volt, bei 15, 25 und 55 C°, von $\sqrt{\omega}$.

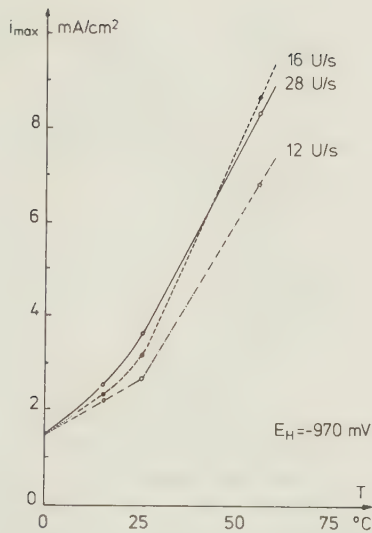


Bild (61): Die Temperaturabhängigkeit der anodischen Polarisationsstromdichte $i_{\max}$ bei -0.97 Volt , in 0.1 n NaOH -Lösung, bei verschiedenen Drehzahlen der Elektrode.

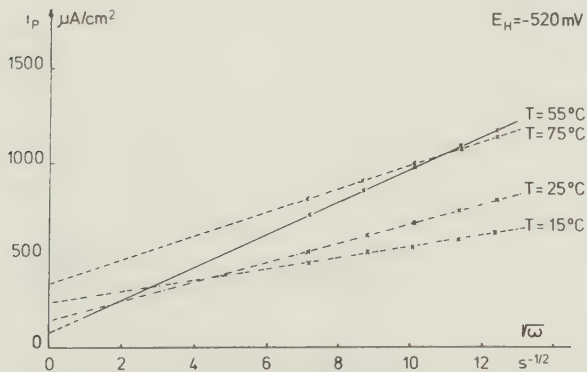


Bild (62): Abhängigkeit der Passivstromdichte I_p des Zinks, gemessen nach $1/2 \text{ h}$ anodischer Polarisation bei -0.52 Volt in 0.1 n NaOH -Lösung bei verschiedenen Temperaturen, von $\sqrt{t}$.

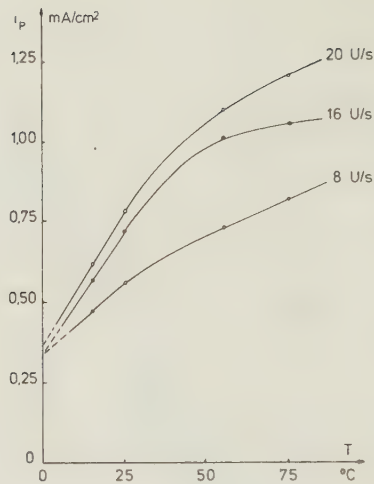


Bild (63): Die Temperaturabhängigkeit der Passivstromdichte I_p , gemessen nach 1/2 h anodischer Polarisation bei -0.52 Volt in 0.1 n NaOH-Lösung bei verschiedenen Drehzahlen der Elektrode.

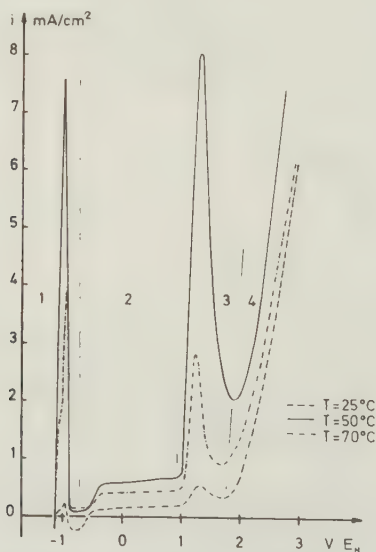


Bild (64): Potentiokinetische Strom-Spannungskurven der rotierenden Zinkelektrode (2 U/s) bei verschiedenen Temperaturen. Alle Kurven sind von kathodischen Strömen gemessen, $dU/dt = 120$ mV/min.

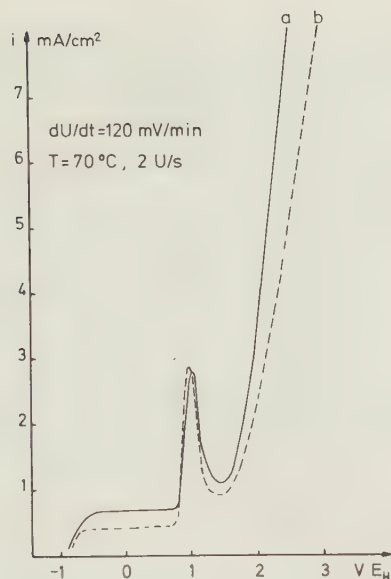


Bild (65): Stromspannungskurven der rotierenden Zink-elektrode (2 U/s) bei 70°C , $dU/dt = 120$ mV/min. Messung (a) begonnen bei -0.6 Volt, (b) beim Ruhepotential.

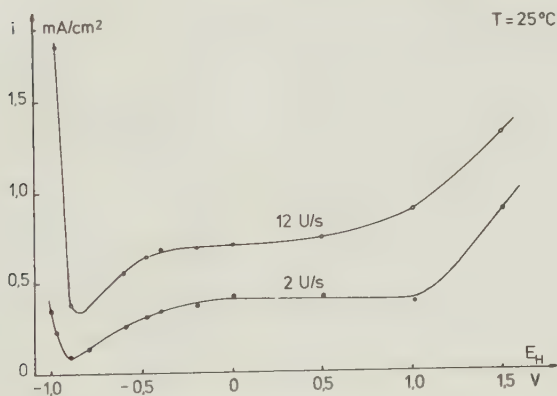


Bild (66): Quasi-stationäre Stromspannungskurve des Zinks in 0.1 n NaOH-Lösung, 25°C , bei verschiedenen Drehzahlen der Elektrode.

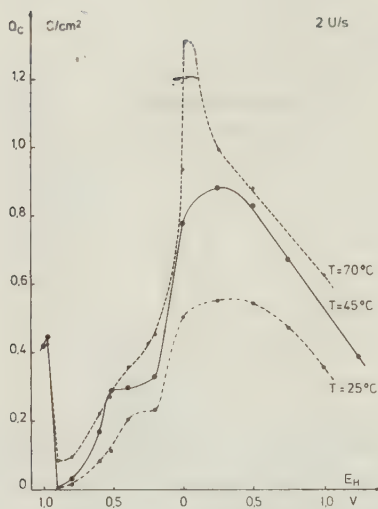


Bild (67): Reduktionsladung Q_C des Zinks, gemessen nach 1 h anodischer Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung, 2 U/s, als Funktion des Potentials bei verschiedenen Temperaturen.

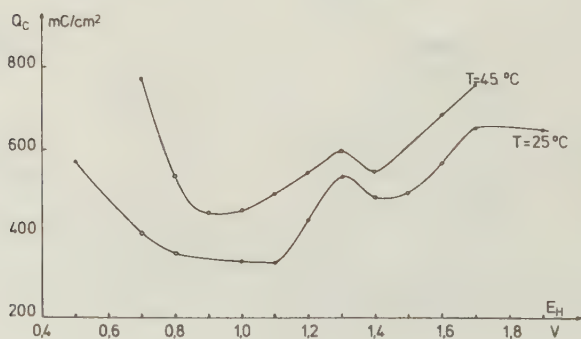


Bild (68): Reduktionsladung Q_C des Zinks, gemessen nach 1 h anodischer Polarisation in 0.1 n NaOH-Lösung, 2 U/s, als Funktion des Potentials bei verschiedenen Temperaturen.

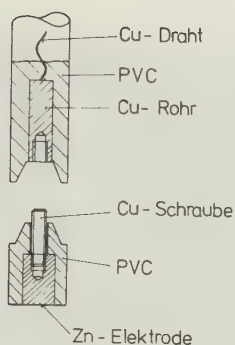
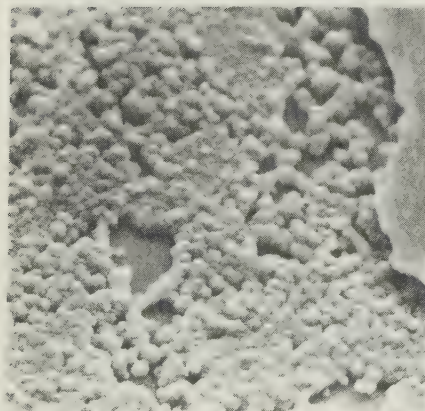


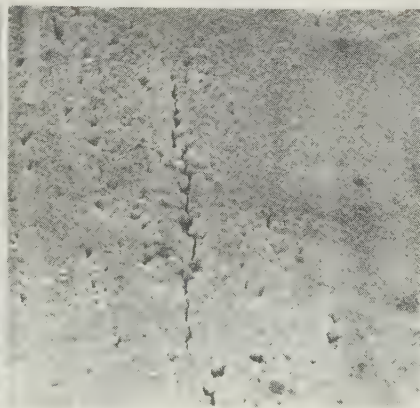
Bild (69): Schematische Darstellung der für die raster-
elektronenmikroskopischen Untersuchungen
modifizierten Elektrode.

Bild (70): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen
der Deckschichten des Zinks nach vorausgehender
anodischer Polarisation der rotierenden Zink-
elektroden (2 U/s) mit verschiedenen Poten-
tialen. $T = 25^{\circ}\text{C}$, anodische Polarisations-
dauer = 60 Minuten.



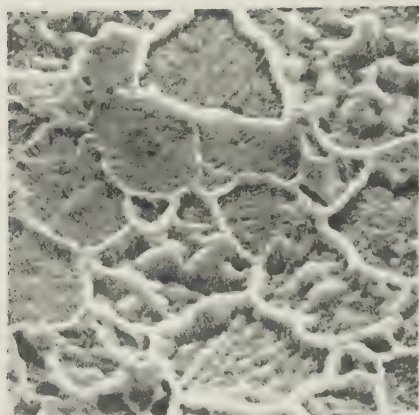
70:a

bei -1.03 Volt
(2000 x)



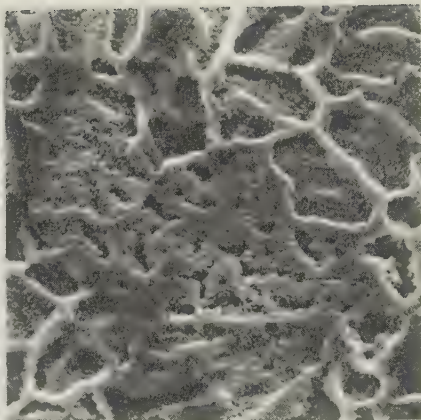
70:b

bei -1.0 Volt
(3500 x)



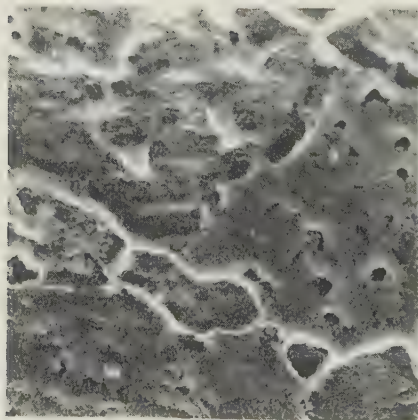
70:c

bei -0.9 Volt
(3800 x)



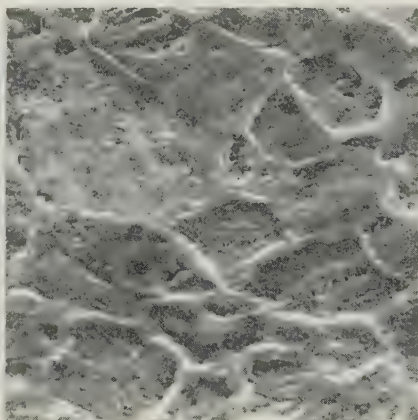
70:d

bei -0.8 Volt
(4000 x)



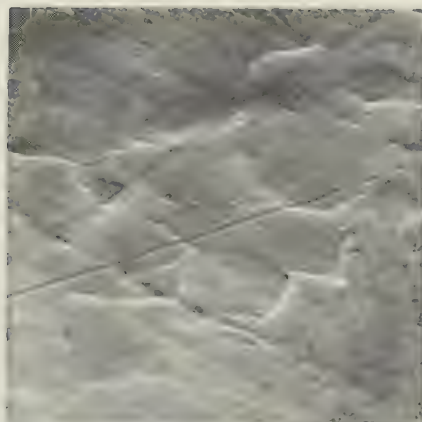
70:e

bei -0.65 Volt
(4000 x)



70:f

bei -0.52 Volt
(3800 x)



VI:1

bei +0.5 Volt
(3800 x)



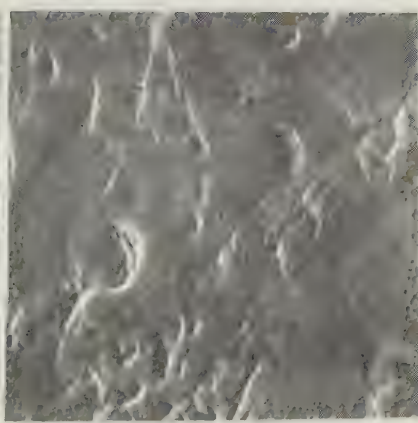
VI:1

bei +1,0 Volt
(3600 x)



70:1

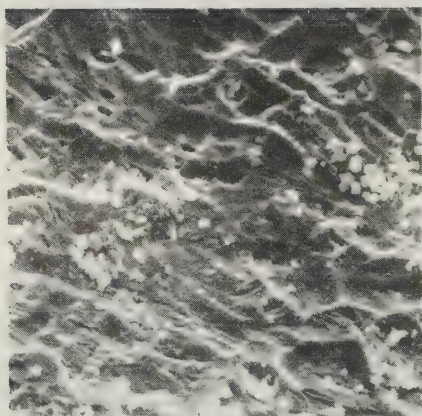
bei +1.3 Volt
(3700 x)



70:1

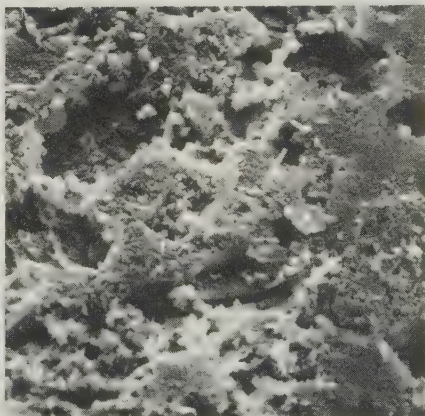
bei +1.5 Volt
(3700 x)

Bild (71): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Deckschichten des Zinks nach vorausgehender anodischer Polarisation der rotierenden Zinkelektroden (20 U/s) mit verschiedenen Potentialen. $T = 25^{\circ}\text{C}$, anodische Polarisationsdauer = 60 Minuten.



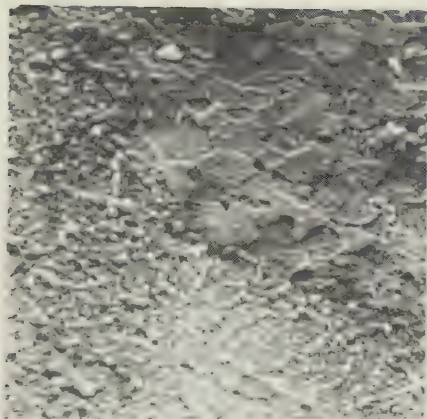
71:a

bei -1.0 Volt
(2000 x)

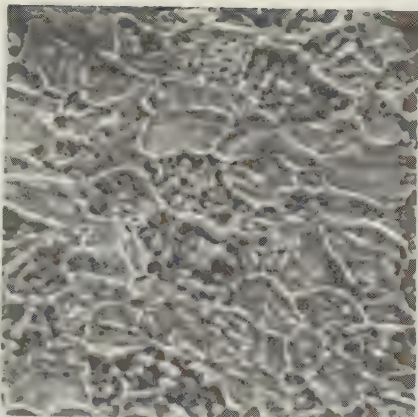


71:b

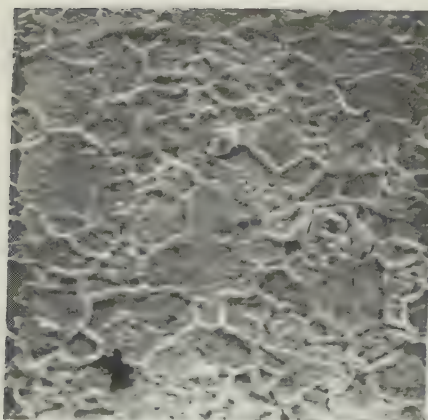
bei -0.98 Volt
(2100 x)



71:c
bei -0.9 Volt
(1700 x)



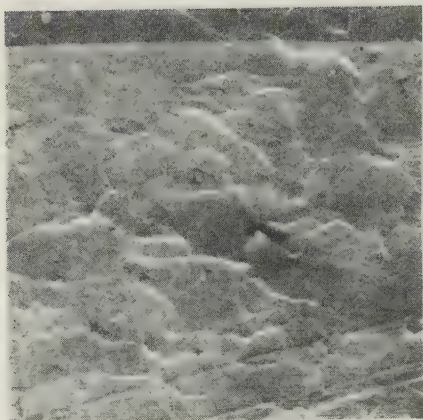
71:d
bei -0.8 Volt
(1600 x)



71:e
bei -0.52 Volt
(1440 x)

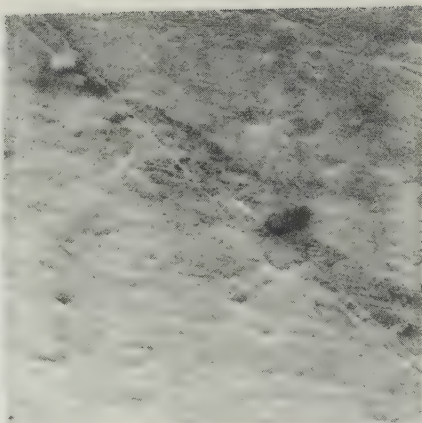


71:f
bei +0.5 Volt
(1300 x)



71:g

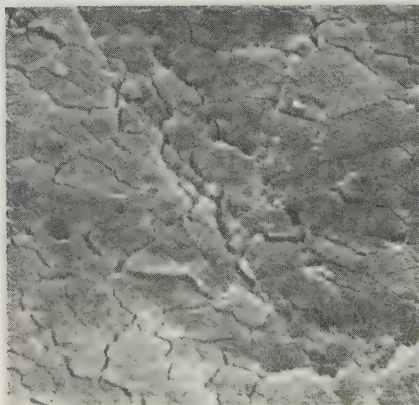
bei +1.0 Volt
(2000 x)



71:h

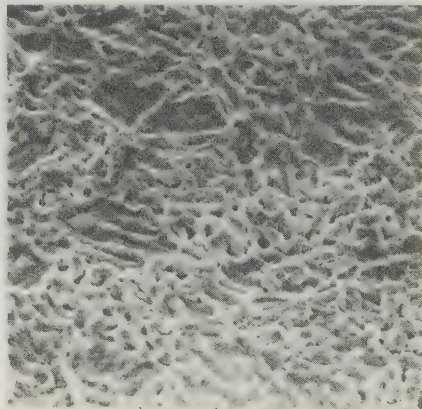
bei +1.5 Volt
(2000 x)

Bild (72): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Deckschichten des Zinks nach vorausgehender anodischer Polarisierung der rotierenden Zinkelektroden (20 U/s) mit verschiedenen Potentialen. $T = 50^{\circ}\text{C}$, anodische Polarisationsdauer = 60 Minuten.



72:a

bei -0.98 Volt
(1700 x)

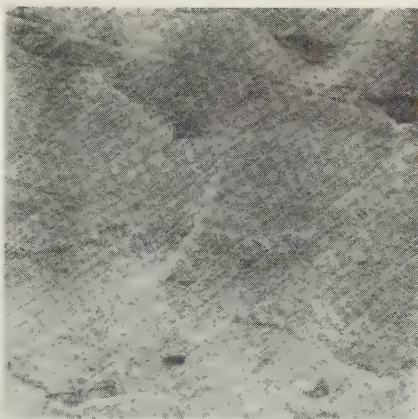


72:b

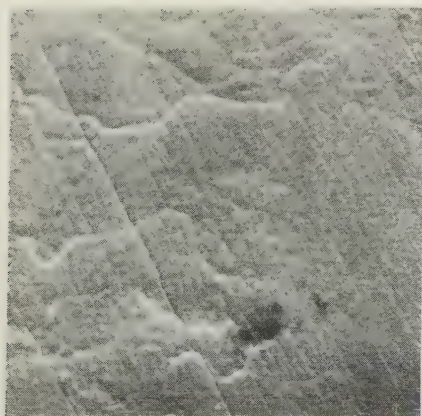
bei -0.8 Volt
(1520 x)



72:c
bei -0.52 Volt
(1800 x)



72:d
bei +1.0 Volt
(4200 x)



72:e
bei +1.5 Volt
(3600 x)

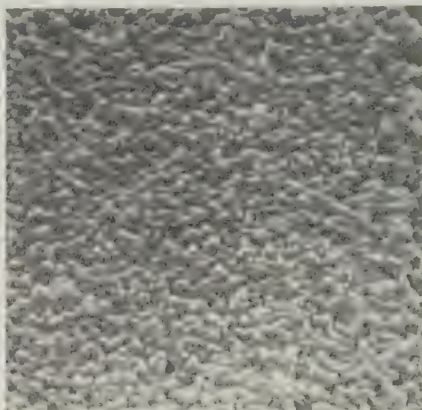
Bild (73): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Deckschichten des Zinks nach verschieden langen Polarisationsdauern bei -1.08 Volt. 2 U/s, $T = 50^{\circ}\text{C}$.



73:a

nach 2 min

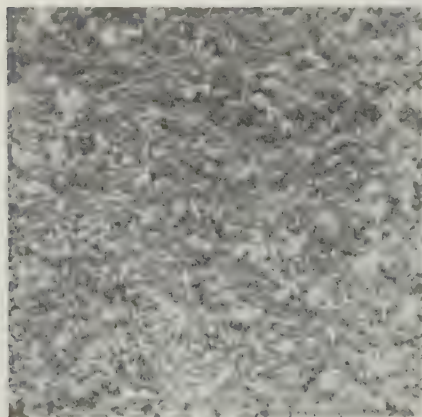
(8400 x)



73:b

nach 8.5 min

(16000 x)

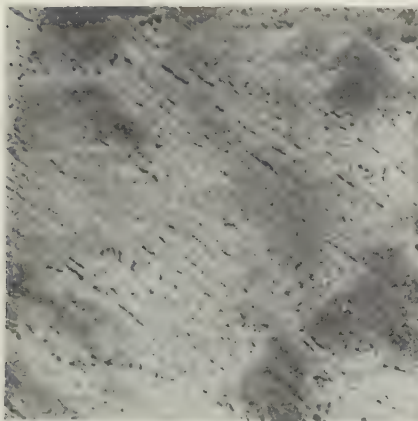


73:c

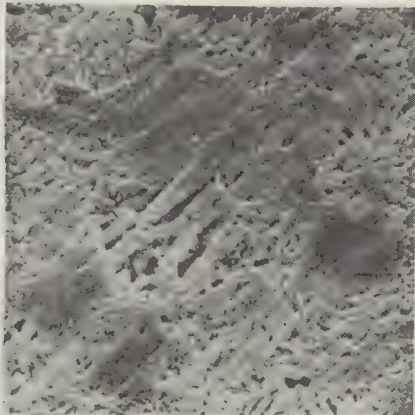
nach 60 min

(8000 x)

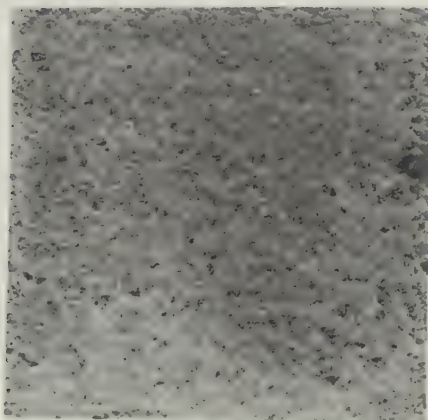
Bild (74): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Deckschichten des Zinks nach verschieden langen Polarisationsdauern bei -1.08 Volt. 20 U/s, $T \approx 50^\circ\text{C}$.



74:a
nach 60 min
(1680 x)



74:b
nach 19.5 min
(1600 x)



74:c
nach 60 min
(1850 x)

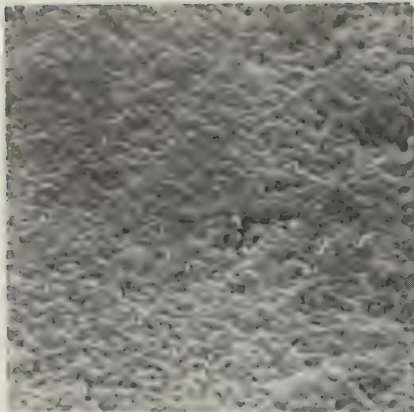
Bild (75): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Deckschichten des Zinks nach verschieden langen Polarisationsdauern bei -1.0 Volt. 20 U/s, $T = 50$ °C.



0:0
nach 0 min
(2000 x)



4:0
nach 4 min
(1600 x)



12:0
nach 12 min
(8000 x)



60:0
nach 60 min
(1600 x)

Bild (76): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Deckschichten des Zinks nach vorausgehender potentiokinetischer Polarisation von -1.2 Volt bis -0.3 Volt mit unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten. 2 U/s, T = 25 °C.



76:a

$$\frac{dU}{dt} = 30 \text{ mV/min}$$

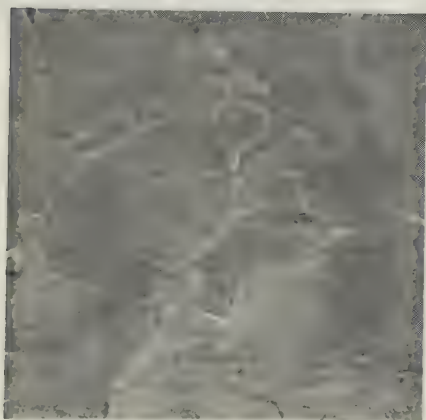
(1900 x)



76:b

$$\frac{dU}{dt} = 100 \text{ mV/min}$$

(2100 x)

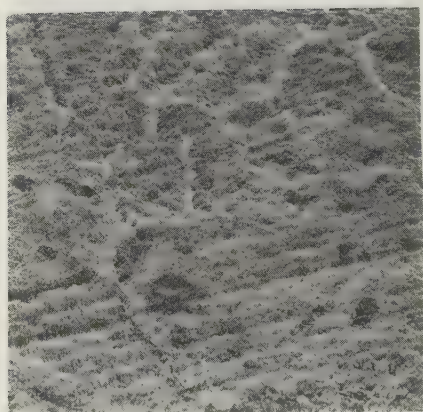


76:c

$$\frac{dU}{dt} = 300 \text{ mV/min}$$

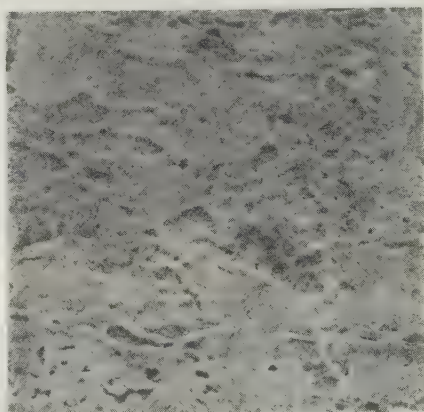
(2000 x)

Bild (77): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Deckschichten des Zinks nach vorausgehender potentiokinetischer Polarisation von -1.2 Volt bis -0.3 Volt und anschließender Potentialumkehrung bis -1.02 Volt mit unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.
2 U/s, T = 25 °C.



77:a

$\frac{dU}{dt} = 30 \text{ mV/min}$
(3800 x)



77:b

$\frac{dU}{dt} = 100 \text{ mV/min}$
(2200 x)

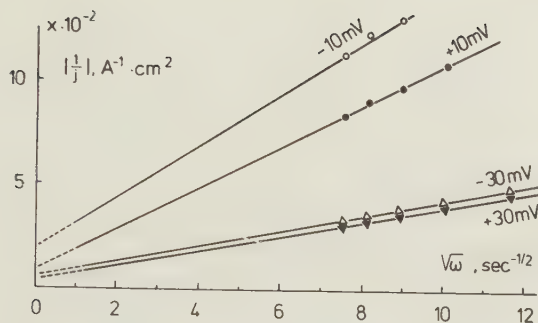


Bild (78): $1/J - \sqrt{\omega}$ Auftragung des Systems 1 M KCl,
 $10^{-2} M [Fe(CN)_6]^{4-}$, $10^{-2} M [Fe(CN)_6]^{3-}$.

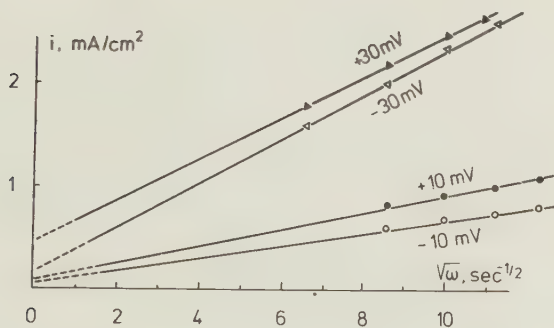


Bild (79): $J - \sqrt{\omega}$ Auftragung des Systems 1 M KCl,
 $10^{-2} M [Fe(CN)_6]^{4-}$, $10^{-2} M [Fe(CN)_6]^{3-}$.

L i t e r a t u r e

- (1) Dirkse, T.P; J. Electrochem. Soc. 102, 497 (1955).
- (2) El Wakkad, S.E.S; Shams El Din, A. M; Kotb, H.
J. Electrochem. Soc. 107, 570 (1960).
- (3) Sanghi, I; Wynne-Jones, W.E.K.
Proc. Ind. Acad. Sci. 47, 49 (1958).
- (4) Eisenberg, H; Baumam, H. F; Brettner, D.N.
J. Electrochem. Soc. 108, 909 (1961).
- (5) Schindler, P; Althaus, H; Feitknecht, W.
Helv. chim. Acta. 47, 982 (1964).
- (6) Graer, R. Werkstoff u. Korrosion. 19, 484 (1968).
- (7) Dirkse, T. P; Dewit; Shoemaker, R.
J. Electrochem. Soc. 115, 442 (1968).
- (8) Landsberg, R; Fürtig, H.
Z. phys. Chem. 216, 212 (1961).
- (9) Kabanov, B. N. Electrochim. Acta. 6, 253 (1962).
- (10) Popova, T.I; Bagotskii, V. S; Kabanov, B. N.
J. phys. Chem. 36, 766 (1962).
- (11) Euler, J. Electrochim. Acta. 11, 701 (1966).
- (12) Ashton, R. F; Hepworth, M. T.
Corrosion. 24, 50 (1968).
- (13) Grauer, R; Feitknecht, W.
Corros. Sci. 7(9), 629 (1967).
- (14) Langer, A; Pantier, E. A.
J. Electrochem. Soc. 115, 990 (1968).
- (15) Powers, R. W; Electrochem. Technol. 5, 429 (1967).
- (16) Gerischer, H; Z. phys. Chem. 202, 302 (1953).
- (17) Dirkse, T. P; J. Electrochem. Soc. 101, 328 (1954).
- (18) Landsberg R; Z. phys. Chem. 206, 291 (1957).
- (19) Landsberg, R; Bartelt, H.
Z. Electrochem. 61, 1162 (1957).

- (20) Landsberg, R; Bartelt, H.
Z. phys. Chem; 222, 217 (1963).
- (21) Frank, U.F; Z. Naturforsch. 4a, 278 (1949).
- (22) Kaesche, H; Electrochim. Acta; 9, 383 (1964).
- (23) Vetter, J.B.K.J.
Elektrochemische Kinetik. Springer, Berlin,
Heidelberg, New York (1961).
- (24) Devanathan, M.A.V; Lakshmanan, S.
Electrochim. Acta; 13, 667 (1968).
- (25) Hampson, N. A; Tarbox, M. J.
J. Electrochem. Soc; 110, 95 (1963).
- (26) Prem Behari Mathur; Radhakrishna Murti, K.
J. Indian chem. Soc. 44(5), 407 (1967).
- (27) Clark; Akimov.
Compt. rend. Acad. Sci; 30, 807 (1941).
- (28) Dirkse, T. P; Timmer, R.
J. Electrochem. Soc; 116(2), 162 (1969).
- (29) Snyder, R. N; Lander, J. J.
Electrochem. Technol; 3, 161 (1965).
- (30) Rüetschi, P; J. Electrochem. Soc. 114, 301 (1967).
- (31) Sanghi, I; Fleischmann, M.
Electrochim. Acta; 1, 161 (1959).
- (32) Klein, O; Z. anorg. Chem.; 74, 157 (1912).
- (33) Huber, K; Z. Elektrochem. 48, 26 (1942).
- (34) Kaesche, H.
Abschlußbericht über das Forschungsvorhaben 117/4
Elektrochemische Untersuchungen über die Korrosion
und Passivität des Zinks), Teil III.
- (35) Grauer, R; Kaesche, H.
Corrosion science, 12, 617 (1972).

- (36) Feitknecht, W; Métaux Corros. 23, 192 (1947).
- (37) Jolas, F; Electrochim. Acta. 13, 2207 (1968).
- (38) Breiter, W; Electrochim. Acta. 15, 1297 (1970).
- (39) Powers, R.W; Breiter, M.W.
J. Electrochem. Soc. 116, 719 (1969).
- (40) Powers, R.W; J. Electrochem. Soc. 116, 1652 (1969).
- (41) Huber, K; Z. Electrochem. 62, 675 (1958).
- (42) Hampson, N. A; Tarbox, M. J; Lilley, J. T;
Farr, J.P.G.
Elektrochem. Technol, 2, 309 (1964).
- (43) Fischer, H; Budiloff, N.
Z. Metallk, 32, 100 (1940).
- (44) Huber, K. Helv. Chim. Acta, 26, 1037 (1943).
- (45) Huber, K. Helv. Chim. Acta, 26, 1253 (1943).
- (46) Huber, K. Helv. Chim. Acta, 27, 1443 (1944).
- (47) Joffa, Z. A; Mirlina, S. Ya; Boiseeva, N. B.
Zhur. Priklad. Khim, 22, 983 (1949).
- (48) Huber, K; J. Electrochem. Soc. 100, 376 (1953)
- (49) Nikitina, Ya; Zhur. Priklad. Khim, 31, 218 (1958).
- (50) Fry, H; Whitaker, M..
J. Electrochem. Soc. 106, 606 (1959).
- (51) Vozdvizhenskii, G. S; Kochmann, E. D.
Zhur. fiz. Khim. 39, 657 (1965).
- (52) Hüttig, G. F; Möldner, H.
Z. anorg. u. allgem. Chem. 211, 368 (1933).
- (53) Gilbert, P. T; Z. anorg. u. allgem. Chem. 99, 16 (1952).
- (54) Giovanoli, R; Oswald, H.R; Feitknecht, W.
Helv. Chim. Acta. 49, 1971 (1966).

- (55) Meyer, H. F; Riggs, O. L; Mc Glasson, R. L;
Sudbury, J. D;
Corrosion, 14, 109 t (1958).
- (56) Th. v. KÁRMÁN.
Proc. Cambridge Phil. Soc. 30, 365 (1934).
- (57) W. G. Levic
Physikochemische Hydrodynamik. 12. Aufl. Moskau 1950.
- (58) W. Vielstich; Z. analyt. Chem. 173, 84 (1960).
- (59) Jahn, D; Vielstich, W.
J. Electrochemical Soc. 109(9), 849 (1962).

L e b e n s l a u f

Am 4. März 1946 wurde ich, Mamdouh Youssef Mourad, in Kairo/Ägypten als Sohn des Ingenieurs Youssef Mourad und seiner Ehefrau Raiesa Agamy, geboren.

Von 1951 - 1962 besuchte ich die Grundschule und das Gymnasium in Kairo und legte dort 1962 die Reifeprüfung ab.

Von 1962 - 1966 habe ich die Fakultät für Naturwissenschaften - Kairo Universität besucht und erhielt im Mai 1966 das B.Sc-Zeugnis in Chemie und Physik.

Von Oktober 1966 - März 1972 arbeitete ich als Assistent in der Chemie-Abteilung der Fakultät für Naturwissenschaften - Azhar Universität in Kairo. Im März 1971 erhielt ich mein M.Sc-Zeugnis in organischer Chemie. Der deutsche akademische Austauschdienst (DAAD) gewährte mir ein Stipendium, um es mir zu ermöglichen, in Deutschland meine Doktorarbeit zu schreiben. Als Vorbereitung dafür besuchte ich von April 1972 - September 1972 einen Deutschkurs am Goethe-Institut in Freiburg/Breisgau. Seit Oktober 1972 bin ich als Doktorand bei Prof. Dr. H. Kaesche am Institut für Werkstoffwissenschaften IV in Erlangen.

Erlangen, im Dezember 1975

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990